# Neue Benzocyclobutenderivate und Versuche zur Darstellung von Benzocyclobutadienen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

HELGA FETTEL
aus Esslingen

1962

7198

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549607_0044

# Neue Benzocyclobutenderivate und Versuche zur Darstellung von Benzocyclobutadienen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Helga Fettel

aus Esslingen

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1962

Dekan: Professor Dr. Karl G r e l l

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen M ü l l e r

2. Berichterstatter: Professor Dr. Walter H ü c k e l

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. E u g e n  M ü l l e r

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für seine mir erwiesene grosse Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen.

# Inhaltsverzeichnis

Seite

Theoretischer Teil

A. Einleitung und Problemstellung . . . . . 12

B. Darstellung von 1,2-Dialkyl-benzocyclobutenen . . . 21

I. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

1. Darstellung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten 24

2. Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten . . . . . 26

3. Strukturaufklärung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 28

4. Versuche zur Strukturaufklärung einer bromhaltigen Begleitsubstanz . . . . . 31

II. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

1. Darstellung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol . . . . . 34

2. Strukturaufklärung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol . . . . . 34

3. Strukturaufklärung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol . . . . . 36

III. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-Isopropyl-benzocyclobuten und 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten

1. Darstellung von 1-Isopropyl-benzocyclobuten und 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten . . . 37

2. Strukturaufklärung von 1-Isopropyl-benzocyclobuten . . . . . 38

Seite

3. Strukturaufklärung von 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten . . . . . 39

IV. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-Äthyl-benzocyclobuten . . . . . 40

V. Zum Mechanismus der Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Grignardverbindungen . 41

C. Bromierung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

I. Bromierung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten

1. Darstellung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 50

2. Versuche zur Strukturaufklärung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 50

3. Umsetzungen von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 53

a) mit Kaliumacetat . . . . . 53

b) mit Silberoxyd: Darstellung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutenol-x . . 53

c) mit tert.-Butylmagnesiumchlorid . . . 54

II. Bromierung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 55

1. Bromierung mit Brom ohne Lösungsmittel: Darstellung von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 55

2. Strukturaufklärung von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 55

3. Bromierung mit N-Bromsuccinimid: Darstellung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 57

4. Strukturaufklärung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 57

5. Zum Mechanismus der Bromierung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 59

Seite

D. Bromierung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

1. Darstellung von 2-[α-Brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-1-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol . . . . . 61

2. Strukturaufklärung von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol . . . . . 62

3. Versuche der Umsetzung von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol mit Kalium-tert.-butylat und Natriumjodid . . . . . 63

E. Chlorierungsversuche an 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 64

F. Versuche zur Darstellung von tert.-butyl-substituierten Benzocyclobutadienen

I. Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

1. mit Äthyldicyclohexylamin . . . . . 65

2. mit Kalium-tert.-butylat: Darstellung und Strukturaufklärung eines Dimeren von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutadien . . . . . 66

3. mit Kalium-tert.-butylat in Gegenwart von Nickelchlorid. . . . . 70

II. Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat

1. Darstellung von 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 70

2. Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . 70

G. Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . . 73

Seite

## E x p e r i m e n t e l l e r  T e i l

A. Allgemeines . . . . . 75

B. Darstellung von Dialkyl-benzocyclobutenen

I. Ausgangsmaterialien

1. Herstellung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten . . . . . 76

2. Herstellung der Grignardlösungen . . . . . 77

II. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

1. Darstellung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 78

2. Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten: Oxydation zu o-Phthalsäure . . 80

3. Strukturaufklärung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) Oxydation zu o-Phthalsäure. . . . . 81

b) Kernresonanzspektrum . . . . . 81

c) Einwirkung von Maleinsäureanhydrid. . 81

4. Versuche zur Strukturaufklärung einer bromhaltigen Begleitsubstanz . . . . . 81

a) Mol.-Gewichtsbestimmung und Analyse einer Mischung der Bromverbindung mit 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten. . 82

b) Hydrierende Dehalogenierung der dritten Fraktion aus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid . . . . . 82

c) Umsetzung der dritten Fraktion (aus der Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid) mit tert.-Butylmagnesiumchlorid . . . . . 83

Seite

III. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

1. Darstellung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol . . . . . 83

2. Strukturaufklärung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol: Oxydation zu o-Phthalsäure . . . . . 84

3. Darstellung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol . . . . . 84

4. Strukturaufklärung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol: Oxydation zu o-Phthalsäure . . . . . 85

IV. Darstellung von 1-Isopropyl-benzocyclobuten und 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten . . . . . 85

V. Darstellung von 1-Äthyl-benzocyclobuten . . . . 87

VI. Weitere Versuche zur Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit metallorganischen Verbindungen . . . . . 87

1. Zusatz von Magnesiumbromid-Triätherat zur Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid. . . 88

2. Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Di-tert.-butylcadmium . . . . . 88

3. Versuche zur Darstellung von 1-Methyl-benzocyclobuten und 1,2-Dimethyl-benzocyclobuten

a) mit Methylmagnesiumjodid . . . . . 89

b) mit Methylmagnesiumchlorid . . . . . 89

c) mit Methyllithium . . . . . 89

VII. Tabelle der Retentionszeiten der dargestellten 1-Alkyl- und 1,2-Dialkyl-benzocyclobutene und der offenkettigen Verbindungen 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol im Gaschromatographen . . 90

Seite

C. Bromierung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

I. Darstellung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten und Versuche zur Strukturaufklärung 92

1. Darstellung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) durch Umsetzung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten mit Brom . . . . . 92

b) durch Umsetzung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten mit N-Bromsuccinimid. 92

2. Versuche zur Strukturaufklärung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) Hydrierende Dehalogenierung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten. 93

b) Kernresonanzspektrum . . . . . 94

3. Umsetzungen von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) mit Kaliumacetat . . . . . 94

b) mit Silberoxyd: Darstellung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutenol-x . . 95

c) mit tert.-Butylmagnesiumchlorid . . . 95

4. Tabelle der Retentionszeiten von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten, von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutenol-x und von der Bromsubstanz (Verbindung C) aus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid im Gaschromatographen . . . . . 96

II. Bromierung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

1. Darstellung von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten. . . . . 97

2. Strukturaufklärung von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) Hydrierende Dehalogenierung . . . . . 97

b) Kernresonanzspektrum . . . . . 98

Seite

3. Darstellung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 98

4. Strukturaufklärung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten: Kernresonanzspektrum 99

5. Versuche zur Darstellung von 1,2-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . 99

D. Bromierung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

1. Darstellung von 2-[α-Brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-1-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol . . . . . 100

2. Strukturaufklärung von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol: Kernresonanzspektrum . . . . . 101

3. Versuche der Umsetzung von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

a) mit Kalium-tert.-butylat . . . . . 101

b) mit Natriumjodid in Aceton . . . . . 102

E. Chlorierungsversuche an 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten . . . . . 102

F. Versuche zur Darstellung tert.-butylierter Benzocyclobutadiene

I. Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

1. mit Äthyldicyclohexylamin . . . . . 103

2. mit Kalium-tert.-butylat: Darstellung von 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen . . . . . 104

3. Strukturaufklärung von 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen

a) Hydrierung: Darstellung von 5,10b-Di-tert.-butyl-5,6,6a,10b-tetrahydro-benzo[a]biphenylen . . . . . 105

b) Kernresonanzspektren von 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen und seinem Hydrierungsprodukt . . . . 106

Seite

II. Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat: Darstellung von 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butylbenzocyclobuten . . . . . 107

Literaturverzeichnis . . . . . 108

# Theoretischer Teil

## A. Einleitung und Problemstellung

Die Benzocyclobutene enthalten einen Cyclobutanring, der mit einem Benzolkern kondensiert ist.

Sie interessieren als Verbindungen mit hoher Ringspannung und als Ausgangsstoffe für Benzocyclobutadiene.

In einem Molekül, das einen mit einem aromatischen Ring verbundenen Cyclobutanring enthält, muss nach den bisherigen Anschauungen eine starke Spannung auftreten. Die einfachen Benzocyclobutene weisen keine zusätzliche Resonanzenergie auf, die die Spannungsenergie kompensieren könnte+). Deshalb wurde ihnen noch bis vor kurzer Zeit die Existenzfähigkeit abgesprochen[1]. Inzwischen hat sich aber herausgestellt, dass die meisten dargestellten Benzocyclobutenderivate, und auch das Benzocyclobuten selbst, stabile Verbindungen sind.

Das Benzocyclobutadien

ist nach quantenmechanischen Berechnungen instabil[2)3)4)5)]. Nach neueren MO-Berechnungen[5)] besitzt es eine Resonanzenergie von annähernd 40,5 kcal/Mol, die aber durch eine Spannungsenergie von schätzungsweise 50-70 kcal/Mol aufgewogen wird[6)]. Tatsächlich ist die Darstellung des Benzocyclobutadiens in Substanz trotz grosser Bemühungen bis heute nicht gelungen. Lediglich seine Existenz als kurzlebiges Zwischenprodukt ist durch

---

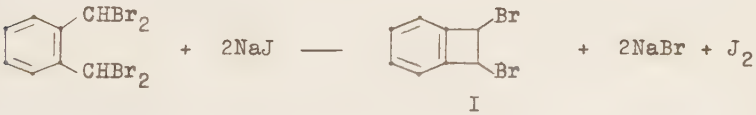
+) wie das wohl beim Biphenylen der Fall ist[11)].

Abfangreaktionen bewiesen[7)8)].

In der vorliegenden Arbeit sollten am Vierring alkylsubstituierte Benzocyclobutene dargestellt werden und untersucht werden, ob sich aus ihnen stabile Benzocyclobutadiene herstellen lassen.

Die ersten Versuche zur Darstellung von Benzocyclobutenderivaten, die von W.H.Perkin, jr.[9)] 1888 unternommen wurden, blieben erfolglos. 1907 berichteten R.Willstätter und H.Veraguth[10)], dass es ihnen nicht gelang, Benzocyclobutadien durch Erhitzen von α,α'-Dibrom-o-xylol in Chinolin zu erhalten.

M.P.Cava und D.R.Napier[11)] bemerkten 1956, dass das erste Benzocyclobutenderivat schon 1910 von H.Finkelstein dargestellt worden ist. Finkelstein setzte α,α,α',α'-Tetrabrom-o-xylol mit Natriumjodid in siedendem Alkohol um und fand eine sehr stabile Bromverbindung, die er als 1,2-Dibrom-benzocyclobuten (I) erkannte und in einem unveröffentlichten Teil seiner Dissertation beschrieb[12)].




I

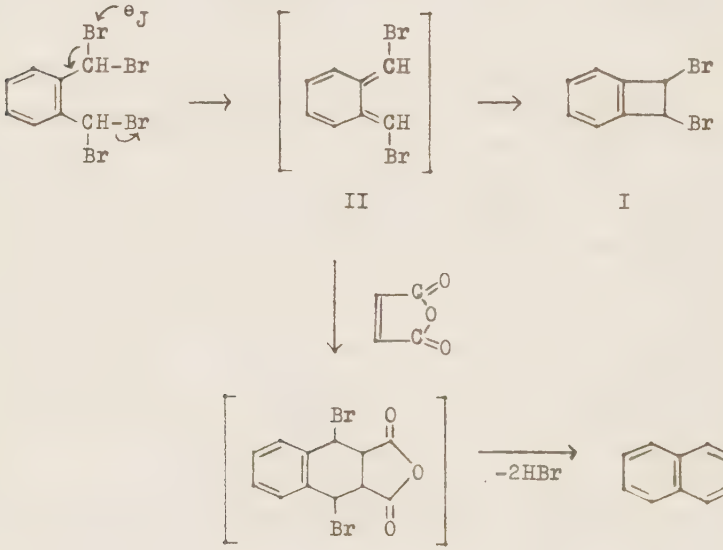
Beim Versuch, durch Einwirkung von Zinkstaub auf 1,2-Dibrombenzocyclobuten (I) zum Benzocyclobutadien zu gelangen, erhielt H.Finkelstein nur Polymere. Aus der Umsetzung des Bromids mit äthanolischer Kalilauge konnte er ein Dimeres der Zusammensetzung $C_{16}H_9Br$ isolieren, dessen Konstitution aber unaufgeklärt blieb.

M.P.Cava und D.R.Napier[11)] fanden, dass längere Einwirkung von Natriumjodid auf das primär entstandene 1,2-Dibrom-benzocyclobuten (I) schliesslich zur Bildung von 1,2-Dijod-benzocyclobuten führt. Beiden Verbindungen sprachen sie die trans-Konfiguration zu[11)].

Die entsprechenden cis-Verbindungen wurden von F.R.Jensen und W.E.Coleman gefunden. Cis-1,2-Dijod-benzocyclobuten wird in geringer Menge bei der Finkelstein-Reaktion gebildet[13)] und

cis-1,2-Dibrom-benzocyclobuten erhält man neben der trans-Form bei der Umsetzung von cis- und trans-Dijod-benzocyclobuten mit Brom[14].

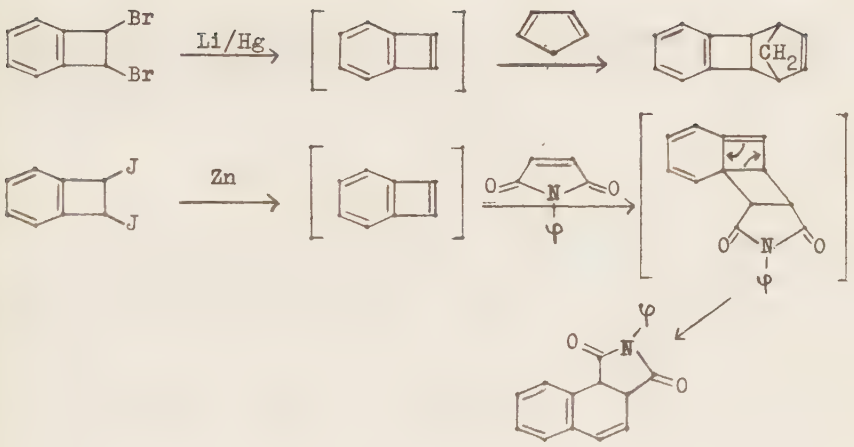
Für die Entstehung des trans-1,2-Dibrom-benzocyclobutens (I) bei der Finkelstein-Reaktion schlugen M.P.Cava und D.R.Napier[11] einen Mechanismus vor, der über Dibrom-o-chinodimethan (II) verläuft. Später gelang es ihnen, die vermutete chinoide Zwischenverbindung (II) mit Maleinsäureanhydrid abzufangen[15] +).



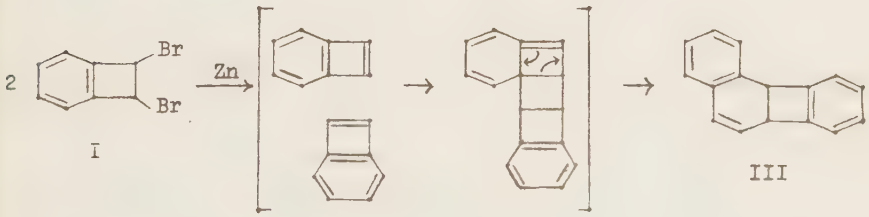

Ebenfalls durch Diensynthese haben C.D.Nenitzescu und Mitarb.[7], sowie M.P.Cava und M.J.Mitchell[8] auch die Existenz des monomeren Benzocyclobutadiens als kurzlebiges Zwischenprodukt bei Eliminierungsreaktionen nachweisen können.

---

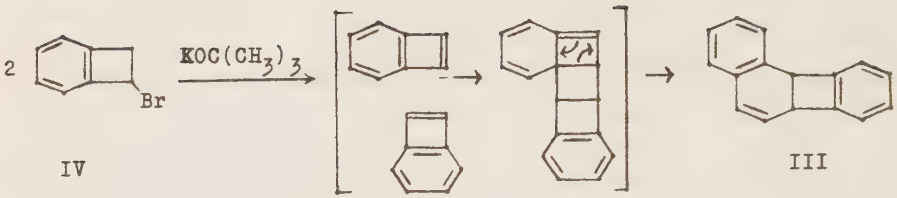
+) Die bei der Cyclisierung aufzubringende Ringspannungsenergie wird durch die Resonanzenergie kompensiert, die beim Übergang vom o-chinoiden zum aromatischen System gewonnen wird. Es ist möglich, dass dies ein allgemeines Prinzip zur Darstellung hochgespannter Ringe ist [16].



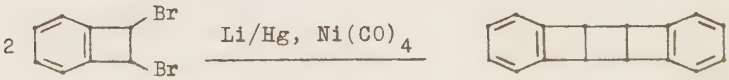

Das Benzocyclobutadien dimerisiert je nach seiner Herstellungsart in verschiedener Weise. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf 1,2-Dibrom-benzocyclobuten (I) in siedendem Äthanol erhielten M.P.Cava und D.R.Napier[17] 6a, 10b-Dihydro-benzo[a]biphenylen (III), dessen Bildung sie sich folgendermassen vorstellen:




In Übereinstimmung mit ihren Überlegungen gelangten sie zu dem gleichen Dimeren (III) durch Bromwasserstoffabspaltung aus 1-Brom-benzocyclobuten (IV) mit Kalium-tert.-butylat[18].




C.D.Nenitzescu und Mitarb.[19] entfernten das Brom aus trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Lithiumamalgam in Gegenwart von Nickeltetracarbonyl und erhielten dabei ein anderes Dimeres (V)+)




Sie nehmen an, dass Nickeltetracarbonyl mit dem bei der Eliminierung entstandenen Benzocyclobutadien einen instabilen Komplex bildet, der sich dann thermisch zum Dimeren (V) zersetzt.

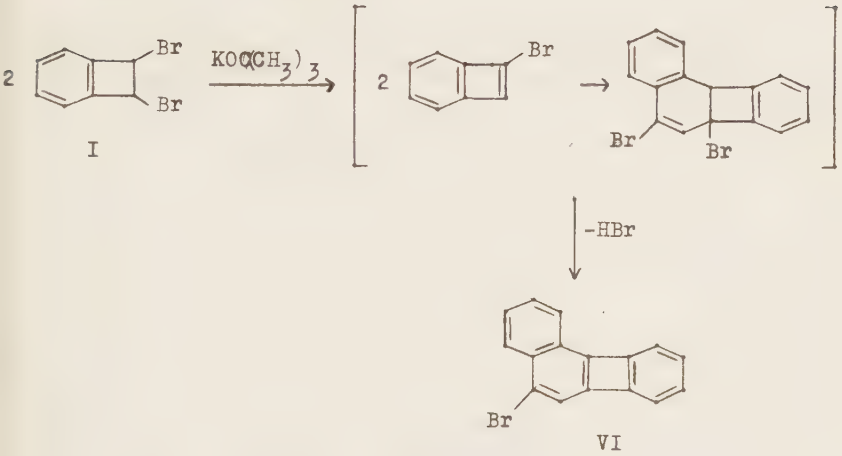
Während eine Reihe von Cyclobutadienen in Form von π-Komplexen mit Übergangsmetallen stabilisiert werden kann[21], ist es bis jetzt nicht gelungen, Komplexe des Benzocyclobutadiens darzustellen. Es ist allerdings fraglich, ob Benzocyclobutadien als echtes Cyclobutadienderivat angesehen werden darf. Biphenylen geht zwar leicht Koordinationsverbindungen ein, benutzt dazu aber einen oder zwei seiner Sechsringe und nicht seinen Vierring, wie Untersuchungen von J.Chatt, R.G.Guy und H.R.Watson[22] gezeigt haben.

Die Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten (I) mit Kalium-tert.-butylat führt ebenfalls nur zu einer kondensierten Substanz, die von M.P.Cava und Mitarb.[23] als

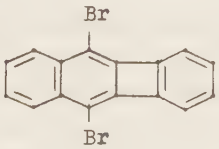
---

+) Die von C.D.Nenitzescu und Mitarb.[19] vorgeschlagene Konstitutionsformel wurde inzwischen von G.W.Griffin und D.F.Veber[20] bestätigt.

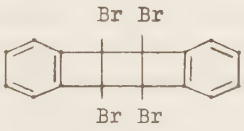
5-Brom-benzo[a]biphenylen (VI)+) identifiziert wurde.




F.R.Jensen und W.E.Coleman[24] untersuchten die Reaktion von α,α,α',α'-Tetrabrom-o-xylol mit Kalium-tert.-butylat. Sie fanden dabei nicht das erwartete 1,1,2-Tribrom-benzocyclobuten (IX) sondern zwei Verbindungen, denen sie die nachstehenden Konstitutionen (VII, VIII) zuschreiben:




VII

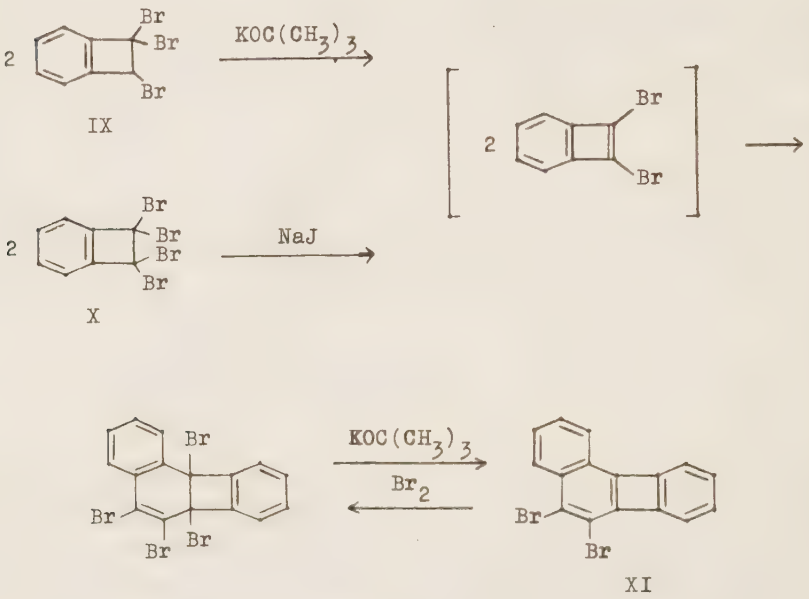



VIII

1,1,2-Tribrom-benzocyclobuten (IX) lässt sich aber nach M.P. Cava und K.Muth[25] durch Bromierung von cis- und trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit N-Bromsuccinimid erhalten. Weitere Einwirkung von N-Bromsuccinimid ergibt 1,1,2,2-Tetrabrom-benzocyclobuten (X). Aus beiden Bromverbindungen entsteht

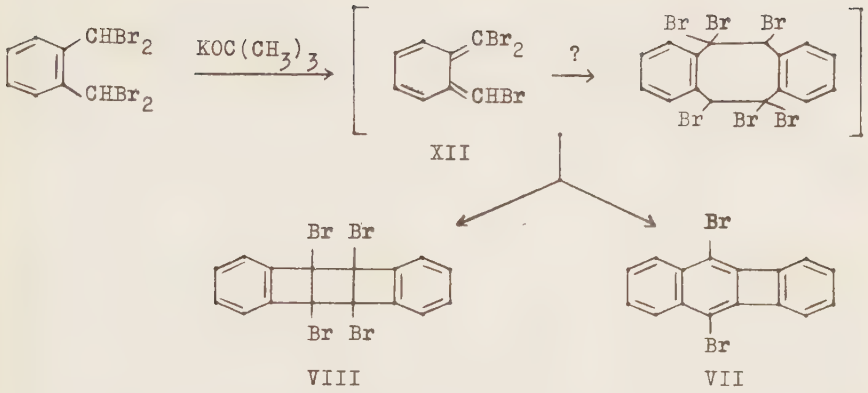
+) Diese Verbindung hatte schon Finkelstein als Reaktionsprodukt der Einwirkung von Basen auf 1,2-Dibrom-benzocyclobuten isoliert, ihre Struktur aber nicht aufgeklärt[12].

durch Eliminierungsreaktionen 5,6-Dibrom-benzo[a]biphenylen (XI).

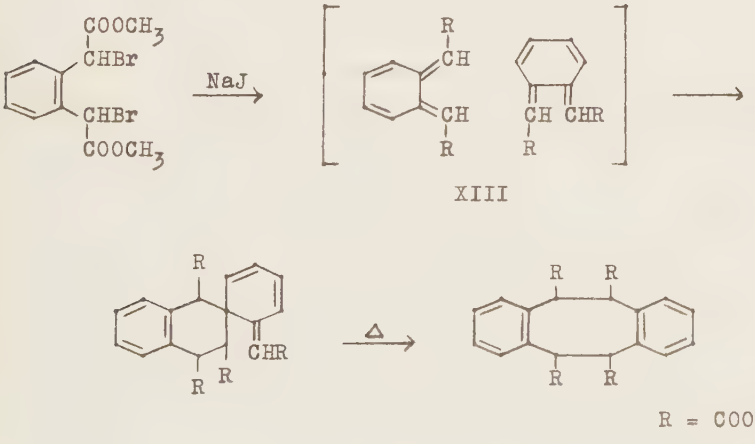



Auch das 1,2-Dibrom-benzocyclobutadien ist demnach instabil und dimerisiert. Da sich aus 1,1,2-Tribrom-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat ein angulares Dimerisierungsprodukt des 1,2-Dibrom-benzocyclobutadiens (XI) bildet und nicht das Gemisch der linearen Dimeren (VII, VIII) von F.R.Jensen und W.E. Coleman[24], kann die Reaktion von α,α,α',α'-Tetrabrom-o-xylol mit Kalium-tert.-butylat nicht über 1,1,2-Tribrom-benzocyclobuten (IX) und 1,2-Dibrom-benzocyclobutadien verlaufen, wie F.R.Jensen und W.E.Coleman ursprünglich annahmen. M.P.Cava und K.Muth[25] schlagen folgenden Reaktionsmechanismus vor:

Durch die Einwirkung der starken Base entsteht - wie bei der Finkelstein-Reaktion - zunächst ein Brom-o-chinodimethan (XII Dieses cyclisiert hier aber nicht intramolekular, sondern weicht durch Dimerisierung aus. Erst das Dimerisierungsprodukt wird durch weiteren Einfluss der Base in Benzocyclobutenderivate umgewandelt.




Auch bei der Finkelstein-Reaktion tritt häufig nicht die intramolekulare Cyclisierung des intermediär entstehenden o-Chinodimethans zum Benzocyclobutenderivat ein, sondern Dimerisierung. Dies zeigen z.B. die Ergebnisse von A.T.Blomquist, Y.C.Meinwald, C.C.Bottomley und P.W.Martin[26]:




Das Auftreten des o-Chinodimethans (XIII) konnten die Autoren durch ein Abfangexperiment nachweisen[26].

In den letzten Jahren wurden von verschiedenen Forschergruppen, vor allem vom Cava'schen Arbeitskreis, zahlreiche Benzocyclobutenderivate und das Benzocyclobuten selbst dargestellt und neue Synthesemöglichkeiten für diese Reihe entdeckt[27)28)29)30)]. Die meisten neuen Verfahren verlaufen aber wie die Finkelstein-Reaktion und die Umsetzung α-bromierter o-Xylolderivate mit Kalium-tert.-butylat über o-Chinodimethane und sind deswegen in ihrer Anwendbarkeit begrenzt. So gelingt es z.B. nicht, 1,2-Diphenyl-benzocyclobuten und 1,2-Dimethyl-benzocyclobuten nach einer zur Gewinnung von Benzocyclobuten geeigneten Methode herzustellen[31)32)]. Im Fall des 1,2-Dimethyl-benzocyclobutens versagte auch das Finkelstein-Verfahren[32)]. Von den arylierten und alkylierten Benzocyclobutenen waren bis jetzt nur das 1-Methyl-benzocyclobuten[32)], das 1-Methylen-benzocyclobuten[32)] und das 1,2-Diphenyl-benzocyclobuten[31)33)34)] bekannt.

Da das Benzocyclobutadien selbst sich nach allen bisherigen Versuchen als instabil erwiesen hat, liegt es nahe, nach Substituenten mit stabilisierender Wirkung zu suchen. Geeignete Substituenten in 1,2-Stellung müssten in der Lage sein, durch sterische Abschirmung die Dimerisierung zu verhindern. Sie müssten die Ausbildung des Benzocyclobutadiensystems begünstigen und seine Reaktivität herabsetzen. Es lässt sich aber noch nicht sicher sagen, welche Eigenschaften die Substituenten haben müssen, um die genannten Forderungen zu erfüllen.

Von einem Versuch der Umwandlung des 1,2-Diphenyl-benzocyclobutens zum Benzocyclobutadienderivat wurde nicht berichtet. Die Phenylsubstituenten machen das 1,2-Diphenyl-benzocyclobuten bemerkenswert reaktiv[33)]. Beim Erwärmen lagert es sich zum 9-Phenyl-9,10-dihydroanthracen um. Es addiert Schwefeldioxyd und Maleinsäureanhydrid und lässt sich bereits bei Raumtemperatur zum Diphenyl-o-xylol hydrieren.

In der vorliegenden Arbeit sollten nun 1,2-Dialkyl-benzocyclobutene dargestellt werden, mit dem Ziel, sie in 1,2-Stellung zu bromieren und zu untersuchen, ob sich die Bromverbindungen durch Dehydrohalogenierung oder Dehalogenierung in stabile Benzocyclobutadienderivate überführen lassen.

Unter den Alkylgruppen ist die tert.-Butylgruppe hervorragend geeignet, der Dimerisierung entgegenzuwirken[35]. Es wäre denkbar, dass auch ihre gleichgerichteten induktiven und mesomeren Effekte zur Stabilisierung des Benzocyclobutadiensystems beitragen können. Es sollte daher vor allem versucht werden, tert.-Butylgruppen in den Vierring des Benzocyclobutens einzuführen.

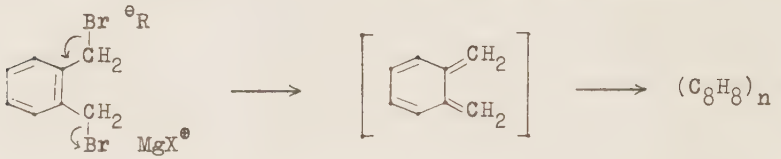
## B. Darstellung von 1,2-Dialkyl-benzocyclobutenen

Die Synthese von 1,2-Dialkyl-benzocyclobutenen wurde über die Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Grignardverbindungen versucht. Zur Darstellung von 1,2-Di-tert.-butylbenzocyclobuten wurde auch ein Versuch mit Di-tert.-butylcadmium unternommen.

Es ist zwar heute noch nicht möglich, exakte Angaben über den Verlauf der Umsetzung von Alkyl- und Arylhalogeniden mit magnesiumorganischen Verbindungen zu machen. Wahrscheinlich liegt gar kein einheitlicher Mechanismus vor. Man kann diese Reaktion aber recht gut als einen Spezialfall der Solvolyse betrachten, in dem die Grignardverbindung die Rolle des polaren Lösungsmittels spielt[36]. Wie bei Solvolysereaktionen tritt auch hier die Eliminierung häufig und in grossem Ausmass ein. Bei 1,2-Dihalogeniden stellt die Dehalogenierung meist sogar die Hauptreaktion dar. So entsteht aus 1,2-Dibromcyclohexan bei Einwirkung von n-Propylmagnesiumbromid quantitativ Cyclohexen[37].

Aus der Umsetzung von Grignardverbindungen mit α,α'-Dibrom-o-xylol - aus dessen chemischen Eigenschaften man zunächst Rückschlüsse auf die Reaktivität des 1,2-Dibrom-benzocyclobutens ziehen wird - können unter den üblichen Bedingungen (Äther als Lösungsmittel, Raumtemperatur) keine Kondensationsprodukte isoliert werden, sondern nur o-Xylolpolymere.

Die Dehalogenierung könnte auf folgendem Weg verlaufen:



M.P.Cava und D.R.Napier[38] zeigten, dass trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten aber durchaus nicht als ein Analoges des offenkettigen α,α'-Dibrom-o-xylols betrachtet werden darf. Seine Bromatome verhalten sich nicht wie die Bromatome typischer Benzylhalogenide. Es ist völlig stabil gegen siedenden wässrigen Alkohol und wird selbst bei längerem Kochen von äthanolischer Kaliumacetatlösung nicht angegriffen. Die Autoren schlossen, dass trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten ausserordentlich widerstandsfähig gegen den $SN_1$- und den $SN_2$-Mechanismus ist. Sie schrieben diese im Vergleich zu den Benzylhalogeniden geringe Reaktionsfähigkeit in Solvolysereaktionen nicht nur ungünstigen sterischen Verhältnissen, sondern hauptsächlich der Unfähigkeit des Systems zu, Carbeniumionen zu stabilisieren. Denn in den folgenden Mesomerieformeln müssten Strukturen mit hoher Spannungsenergie auftreten:

Durch die stark nucleophilen Alkylmagnesiumverbindungen sollte trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten trotz der festen Bindung seiner Bromatome substituiert werden. Die aromatischen Bromide z.B. geben mit Alkylgrignardverbindungen meist ausgezeichnete Ausbeuten an Kondensationsprodukt, obwohl ihre Halogenatome in anderen Fällen schwer substituierbar sind.

Leichter als die Substitution verlaufen am trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten Eliminierungsreaktionen (s.S. 15 u. 16). Da sie über das energiereiche Benzocyclobutadien führen, erfolgen sie aber erst unter energischeren Bedingungen (Kalium-tert.-butylat in siedendem tert.-Butanol; Zinkstaub in heissem

Alkohol), als sie für Halogen-o-xylole erforderlich sind. So tritt mit Natriumjodid in Aceton keine Eliminierung mehr ein, während dieses Reagens aus α,α,α',α'-Tetrabrom-o-xylol zwei Bromatome unter Bildung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten entfernt. Es war daher anzunehmen, dass das trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten unter den Bedingungen der Wurtz-Fittig-Synthese wesentlich weniger anfällig gegen Debromierung und Dehydrobromierung als die Halogen-o-xylole sein würde.

Es musste aber eine Ringsprengung durch die stark nucleophile Grignardverbindung[39] und vor allem eine reduzierende Dehalogenierung[40] befürchtet werden.

Die Versuche zeigten, dass mit Hilfe der Wurtz-Fittig-Reaktion aus trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten 1,2-disubstituierte Alkyl-benzocyclobutene dargestellt werden können, allerdings mit schlechten Ausbeuten.

Am besten sind die Ergebnisse im Fall der Umsetzung des trans-1,2-Dibrom-benzocyclobutens mit tert.-Butylmagnesiumchlorid. Nachdem entsprechende Versuchsbedingungen ermittelt sind, lässt sich 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten in einer Ausbeute von 25 % gewinnen. Durch Reduktion entstehen daneben 30 % 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten. Ausserdem tritt in Ausbeuten von 10-20 % eine bromhaltige Verbindung auf, die nicht identifiziert werden konnte. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um 2-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen kann 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten mit 45 % Ausbeute erhalten werden.

Bei der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Di-tert.-butylcadmium entstehen 60 % 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und sehr wenig 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten.

Mit Isopropylmagnesiumchlorid und trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten konnten 8 % 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten (als cis-trans-Isomerengemisch) und 32 % 1-Isopropyl-benzocyclobuten gewonnen werden.

Äthylmagnesiumbromid reagiert erst bei etwas energischeren Bedingungen, bei denen die Reduktionsreaktion begünstigt wird, sodass nur 1-Äthyl-benzocyclobuten in einer Ausbeute von 42 % isoliert werden konnte.

Methylmagnesiumchlorid und Methylmagnesiumjodid setzten sich mit trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten nicht um.

Trans-1,2-Dijod-benzocyclobuten geht mit tert.-Butylmagnesiumchlorid keine Wurtz-Fittig-Synthese ein. Als Reaktionsprodukt konnte nur ein Polymerengemisch isoliert werden.

Die ausführlichen Angaben über die Versuchsbedingungen und die Ausbeuten, die beim Variieren der Versuchsbedingungen erhalten wurden, sind in den Tabellen I, II, III und IV auf den Seiten 42, 44, 45 u.46 zusammengefasst.

## I. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

### 1. Darstellung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Beim Eintropfen der ätherischen Lösung von tert.-Butylmagnesiumchlorid zur Lösung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten in Äther kommt das Lösungsmittel zum Sieden, und nach einiger Zeit fällt Magnesiumhalogenidätherat aus.

Als Reaktionsprodukt wird ein braunes Öl isoliert, aus dem sich durch Destillation eine halogenhaltige Flüssigkeit mit einem Siedebereich von 30-110°/0,8 Torr in einer Ausbeute von 50 % gewinnen lässt. Der Destillationsrückstand erstarrt zu einer glasigen braunen Masse.

Das Destillat erweist sich bei der analytischen gaschromatographischen Untersuchung als ein Gemisch von mindestens drei Hauptkomponenten (A, B und C).

Durch fraktionierte Destillation bei verminderten Druck über eine Mikrokolonne mit Metallfüllkörpern liess sich die Flüssigkeit in drei Hauptfraktionen zerlegen:

1) Die erste Fraktion mit einem Siedepunkt von 42-43°/0,8 Torr ist Hauptbestandteil des Gemisches (etwa 60 %). Sie ist halogenfrei. Ihr Gaschromatogramm zeigt, dass sie aus der reinen Substanz A besteht.

2) Die zweite Fraktion destillierte in der verwendeten Apparatur bei 65-67°/0,8 Torr und hatte einen Anteil von 30 % am Gemisch. Sie war bromhaltig und, wie die gaschromatographische Analyse bewies, nicht einheitlich, sondern enthielt nur 80-90 % der Verbindung B. Neben dem Hauptpeak B trat der Peak der Verbindung C auf. B war unsymmetrisch (Schwanzbildung), woraus man schliessen musste, dass er sehr wahrscheinlich von zwei Substanzen gebildet wurde, die in der Kolonne des Gaschromatographen nicht getrennt wurden. Die eine der beiden Verbindungen lag danach aber nur in geringer Menge vor.

3) Der letzte Teil der Flüssigkeit zeigte einen fast kontinuierlichen Siedepunktsanstieg von 67-110°/0,8 Torr und war stark bromhaltig. Im Gaschromatogramm der Fraktion fanden sich die Peaks B und C und kleinere verschmierte Peaks mit höheren Retentionszeiten. Diese deuteten darauf hin, dass sich in der dritten Fraktion ausser B und C noch weitere Substanzen befanden, die sich aber in der Kolonne des Gaschromatographen zersetzten oder wegen ihres hohen Siedepunktes keine ausgeprägten Maxima mehr erzeugten. Der Anteil der Verbindung C war stark gestiegen.

Die besten Ausbeuten an der zweiten Fraktion werden erhalten, wenn die Reaktion in grosser Verdünnung mit Äther als Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt wird und die Grignardlösung zur Lösung des trans-1,2-Dibrom-benzocyclobutens getropft wird. Verwendet man einen Überschuss an metallorganischem Reagens und arbeitet bei Siedetemperatur, vergrössert sich der Anteil der ersten Fraktion, die Ausbeute an zweiter Fraktion nimmt dagegen ab. Der Gehalt des Reaktionsproduktes an dritter Fraktion kann auf Kosten der zweiten Fraktion gesteigert werden, wenn auf ein Mol Dibromid nur ein Mol Grignardverbindung eingesetzt wird. Die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel brachte eine geringere Ausbeute an flüssigen Verbindungen.

Ausführlichere Angaben über die Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid und Di-tert.-butylcadmium und über die bei der Variierung der

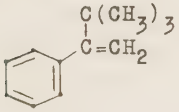
Reaktionsbedingungen erhaltenen Ausbeuten sind in den Tabellen I und IV (S. 42 u. 46 ) zusammengestellt.

## 2. Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten

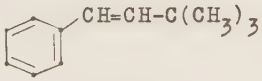
Die Verbindung **A** stellte sich als 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten heraus.

**A**

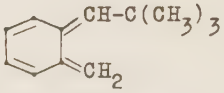
Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung führen zur Molekularformel $C_{12}H_{16}$. Diese Formel besitzen auch folgende offenkettigen Substanzen:



I



II



III

Sie könnten durch Ringsprengung entstanden sein. (Die Spaltung des Vierrings zwischen 1,7- und 1,8-Stellung ist von L.Horner und Mitarb.[41] beobachtet worden.) I und II können auf Grund des IR-Spektrums und des UV-Spektrums der Verbindung ausgeschlossen werden. Ausserdem liefert die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung o-Phthalsäure. Gegen Formel III sprechen ebenfalls die spektroskopischen Daten und die grosse Stabilität der Verbindung **A**.

Das IR-Spektrum (s. Abb.1) von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten enthält eine Mittelbande bei 10 µ. Banden zwischen 10,0 µ und 10,4 µ zeigen nach Untersuchungen von L.W.Marrison[42] die Anwesenheit einer Cycloalkylgruppe an. Sämtliche bis jetzt bekannten Benzocyclobutenderivate besitzen tatsächlich Banden in diesem Bereich (Benzocyclobuten: 10,03 µ [43], trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten: 10,05 µ [17]). Indan und Tetralin absorbieren ebenfalls bei 10 µ, die Intensität der Banden ist jedoch wesentlich geringer. 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten hat

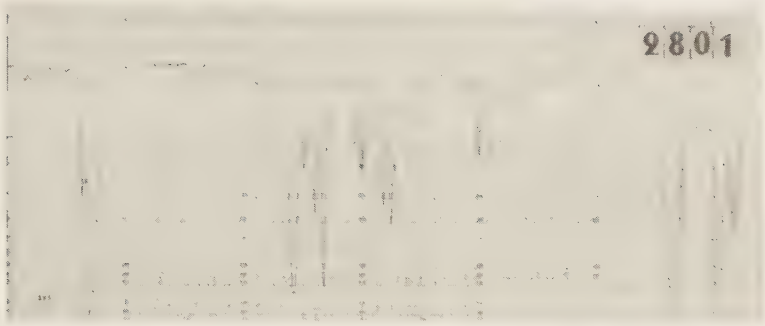



Abbildung 1 IR-Spektrum von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten im flüssigen Zustand; Schichtdicke: 0,023 mm.

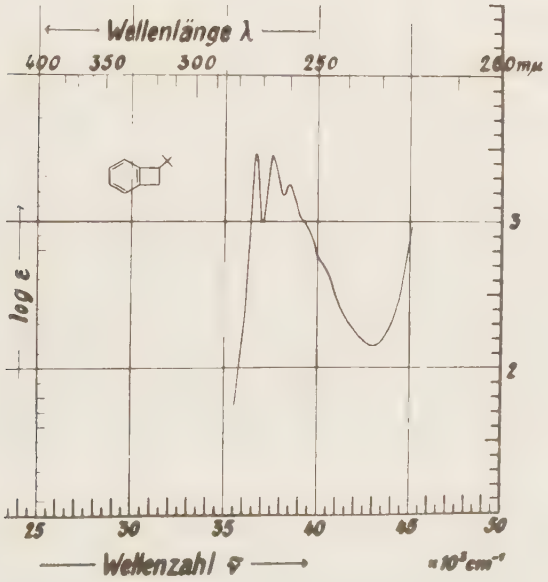



Abbildung 2 UV-Spektrum von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten in Äthanol; $\lambda_{max}$: 260,5 mμ (log E 3,25); 266 mμ (log E 3,45); 272 mμ (log E 3,46).

weiter Absorptionsbanden bei 8,0 µ und 8,2 µ, die den Gerüstschwingungen der tert.-Butylgruppe zugeordnet werden und zeigt die durch die Verzweigung hervorgerufene Resonanzaufspaltung der symmetrischen CH-Deformationsschwingung der C-$CH_3$-Glieder bei 7,2 µ und 7,35 µ [44].

Aus dem UV-Spektrum (Abb.2) von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten lässt sich ersehen, dass das Resonanzsystem des Benzolkerns kaum gestört ist. Es besitzt grosse Ähnlichkeit mit den UV-Spektren von Indan und Benzocyclobuten[43].

1-tert.-Butyl-benzocyclobuten ist eine Flüssigkeit mit schwachem angenehmem Geruch. Es hat Siedepunkte bei 42-43°/0,8 und 79°/14 Torr. Thermisch ist es sehr stabil. Mit Brom oder N-Bromsuccinimid lässt sich die Verbindung leicht in x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten überführen (s. S.50).

## 3. Strukturaufklärung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocylobuten

Die Trennung der Verbindung B von C gelang mit Hilfe der fraktionierten Destillation nur unter sehr hohem Substanzverlust an B. Mit den zur Verfügung stehenden präparativen Kolonnen des Gaschromatographen konnte keine Trennung erzielt werden. Das nach einem Versuch mit der präparativen Silikonkolonne erhaltene Produkt zeigte im analytischen Gaschromatogramm wieder die beiden Peaks der Komponenten B und C.

Als bis jetzt bestes Verfahren zur Isolierung und Reinigung von B hat sich die hydrierende Dehalogenierung der zweiten Fraktion mit katalytischem Wasserstoff und Raney-Nickel als Katalysator erwiesen[45]. Das bromfreie Produkt wurde danach erneut fraktioniert. Die Hauptfraktion mit dem Siedebereich 65-66°/0,8 Torr zeigte im analytischen Gaschromatogramm dann nur noch den Peak B. Die Substanz C ist demnach eine Bromverbindung.

Der Peak B besitzt häufig noch eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter. Völlig rein war B dann durch fraktionierte Destillation nur unter grossem Substanzverlust oder durch die präparative Gaschromatographie zu gewinnen. Die Verunreinigung ist jedoch nur ganz gering.

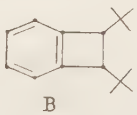
Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung der reinen Verbindung B ergeben die Molekularformel $C_{16}H_{24}$.

Im IR-Spektrum (Abb.3) tritt bei 9,97 µ eine Mittelbande auf, die auf das Vorhandensein eines Vierrings schliessen lässt. Die Banden der tert.-Butylgruppen sind im Verhältnis zur aromatischen CH-Valenzschwingung intensiver als im Spektrum von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten.

Das UV-Spektrum (Abb.4) hat grosse Ähnlichkeit mit den UV-Spektren von Benzocyclobuten[43] und 1-tert.-Butyl-benzo-cyclobuten.

Das kernmagnetische Resonanzspektrum der Verbindung (s.S. 81) zeigt drei Signale mit dem relativen Flächenverhältnis 4:2:22 (theoretisch 4:2:18)+).

Nach diesen Befunden liegt in der Verbindung B aus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid das gesuchte 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten vor.



B

Da das Kernresonanzspektrum von B im Gebiet der tertiären Wasserstoffe nur ein Signal zeigt, ist anzunehmen, dass B sterisch einheitlich ist++). Ob es sich um cis- oder trans-1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten handelt, kann noch nicht entschieden werden. Aus sterischen Gründen erscheint jedoch die trans-Stellung der tert.-Butylgruppen gegenüber der cis-Stellung bevorzugt, die trans-Konfiguration für B also wahrscheinlicher. Tatsächlich konnte die zweite isomere Form nicht gefunden werden, während die Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Isopropylmagnesiumchlorid zu einem Gemisch von cis- und trans-Diisopropyl-benzocyclobuten führt (s. S.39).

---

+) Herrn Professor Dr. Brügel, BASF Ludwigshafen, danke ich für die Messungen.

++) Die chemischen Verschiebungen cis- und trans-ständiger Wasserstoffe sind in den meisten Fällen verschieden, sodass ein Gemisch der Stereoisomeren im Gebiet der tertiären Wasserstoffe mindestens zwei Signale zeigen müsste.

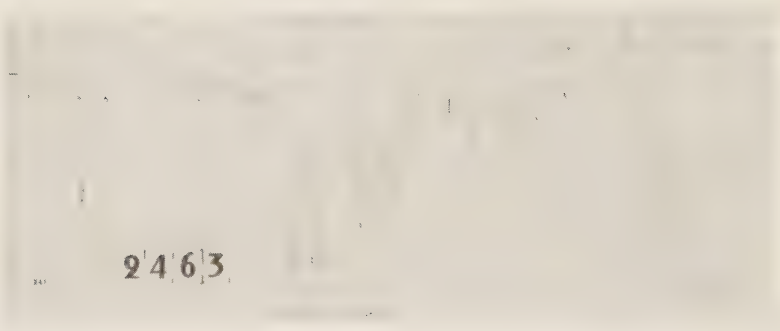



Abbildung 3 IR-Spektrum von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten im flüssigen Zustand; Schichtdicke: 0,015 mm .

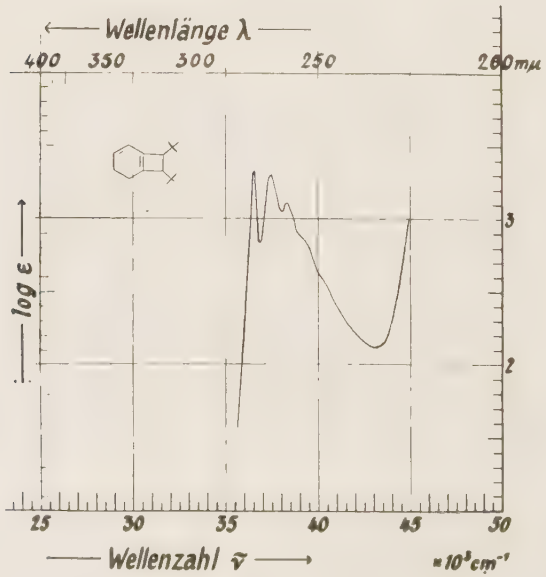



Abbildung 4 UV-Spektrum von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten in Äthanol; $\lambda_{max}$: 261 mμ (log E 3,11); 267,5 mμ (log E 3,31); 273,5 mμ (log E 3,33).

Es kann allerdings noch nicht ausgeschlossen werden, dass die zweite isomere Form nicht doch in geringer Ausbeute entsteht. Sie könnte sich in den nichtuntersuchten hochsiedenden Fraktionen des Reaktionsproduktes befinden oder könnte wegen Zersetzung im Gaschromatographen und während der Destillation nicht erfasst worden sein.

1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten ist eine Flüssigkeit mit Siedepunkten bei 66°/0,8 Torr und 115°/14 Torr. Sie ist bemerkenswert thermostabil. Nach zweitägigem Erhitzen auf 180-190° unter Stickstoff war keine Veränderung im IR-Spektrum und im gaschromatographischen Verhalten zu bemerken. Mit Maleinsäureanhydrid in Tetrachlorkohlenstoff reagiert die Verbindung auch beim Kochen nicht.

## 4. Versuche zur Strukturaufklärung einer bromhaltigen Begleitsubstanz

Die Struktur der Bromverbindung C ist zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit magnesiumorganischen Verbindungen von Interesse.

C kommt als Hauptbestandteil der dritten Fraktion 67-110°/0,8 Torr vor. Neben ihr findet sich noch eine grössere Menge 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten. Die Isolierung der Bromverbindung C aus dieser Fraktion ist nicht gelungen.

Das mit fast kontinuierlich ansteigendem Siedepunkt destillierende Gemisch wurde willkürlich in Fraktionen geteilt und diese gaschromatographisch untersucht. Selbst die Fraktion 85-90°/0,8 Torr wies im Gaschromatogramm noch einen wesentlichen Gehalt an 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten neben anderen Verunreinigungen auf.

Um das Ausgangsprodukt trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten kann es sich bei der Substanz C nicht handeln. Dieses siedet zwar im Temperaturbereich der dritten Fraktion (78°/0,8; 120°/14), hat aber eine längere Retentionszeit im Gaschromatographen als C.

Ein Hinweis auf ihre Struktur wurde aus der Analyse und der Mol.-Gewichtsbestimmung einer Mischung von C mit 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten erhalten, deren Zusammensetzung

mit Hilfe der quantitativen analytischen Gaschromatographie bestimmt worden war. Danach kann es sich um 2-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten handeln+).

Es wurde versucht, aus den durch die hydrierende Dehalogenierung der dritten Fraktion erhaltenen Substanzen die Struktur der Bromverbindung C abzuleiten. Wenn C aus 2-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten besteht, muss nach der Hydrierung 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten zu finden sein. Aus dem Hydrierungsprodukt der dritten Fraktion der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid konnte 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten auch in geringer Menge neben 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten herausdestilliert werden. Der Rückstand bestand aus hochsiedenden Stoffen. Die Ausbeute an 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten entsprach aber nicht dem Gehalt der Fraktion an der Verbindung C. Dies braucht jedoch noch kein Widerspruch zu der Annahme zu sein, dass C mit 2-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten identisch ist. Denn es ist bekannt, dass bei der hydrierenden Dehalogenierung von Brom-benzocyclobutenen neben den entsprechenden Kohlenwasserstoffen in grösseren Mengen polymere Stoffe entstehen können, z.B. bei der Darstellung von Benzocyclobuten durch Hydrierung von 1,2-Dibrom-benzocyclobuten[4]

Die Umsetzung einer dritten Fraktion, deren Zusammensetzung gaschromatographisch ermittelt worden war, mit tert.-Butyl-magnesiumchlorid führte zu einer geringen Zunahme des Gehaltes an 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten. Die Zunahme wurde gaschromatographisch festgestellt.

Diese gaschromatographischen Ergebnisse sind jedoch nicht zuverlässig genug, um eine endgültige Aussage über die Struktur der Bromverbindung C machen zu können.

Durch Bromierung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten mit Brom oder N-Bromsuccinimid erhält man eine Monobromverbindung (s. S. 50). Ihre Konstitution ist noch unsicher. Auch durch die Kernresonanzmethode konnte nicht zwischen den Formeln

---

+) Diese Probe war durch die präparative Gaschromatographie von höhersiedenden Verunreinigungen befreit worden. Die Abtrennung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten gelang in den präparativen Kolonnen des Gaschromatographen nicht.

1-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten und 2-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten entschieden werden, da es an geeigneten Vergleichssubstanzen fehlt. Die Verbindung besitzt zwei Protonen am Vierring , die sich sehr ähnlich sind. Daher ist die Struktur eines tertiären Bromids wahrscheinlicher, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich auch um 2-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten handeln könnte.

Diese Monobromverbindung ist nicht identisch mit Verbindung C, denn C hat eine längere Retentionszeit im Gaschromatographen und einen höheren Siedepunkt. Falls das aus 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten dargestellte Bromid das 2-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten ist, könnte die Verbindung C aus der Wurtz-Fittig-Synthese ihr cis-trans-Isomeres sein und zwar müsste sie dann ihres höheren Siedepunkts wegen die cis-Form darstellen.

cis

C

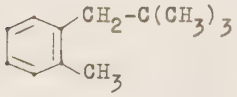
Für 1,2-disubstituierte Cycloalkyle ist die Siedepunktsregel, nach der die trans-Form um wenige Grade tiefer siedet als die cis-Verbindung, im allgemeinen gut erfüllt.

Zur Aufklärung der Struktur von Verbindung C sind weitere Versuche erforderlich.

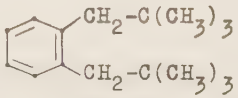
## II. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

### 1. Darstellung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

Zum Vergleich der Spektren und der chemischen Eigenschaften wurden die dem 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und dem 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten entsprechenden, bisher nicht beschriebenen offenkettigen Verbindungen 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol (IV) und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol (V) durch Umsetzung von α-Brom-o-xylol und α,α'-Dibrom-o-xylol mit tert.-Butylmagnesiumchlorid hergestellt. So konnte auch das reaktive Verhalten von α,α'-Dibrom-o-xylol und trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten gegenüber tert.-Butylmagnesiumchlorid verglichen werden.




IV




V

Erst bei erniedrigten Reaktionstemperaturen und beim Arbeiten in grosser Verdünnung konnten die beiden Stoffe erhalten werden. (Ausführliche Angaben über die Reaktionsbedingungen siehe Tabelle III, Seite 45)

### 2. Strukturaufklärung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

Die Struktur von 1-Methyl-2-[β,β,β,-trimethyl-äthyl]-benzol ist gesichert durch Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung, sowie durch Oxydation der Verbindung zu o-Phthalsäure.

Das IR-Spektrum (Abb.5) zeigt bei 10 µ keine Absorption. Die Banden der Gerüstschwingungen der tert.-Butylgruppe liegen bei 8,1 µ und 8,35 µ. Zwischen den Banden bei 7,2 µ und 7,35 µ, die durch die Resonanzaufspaltung der symmetrischen $-C-CH_3$-Deformationsschwingung der Methylgruppen der tert.-Butylgruppe entstehen, befindet sich die entsprechende einfache Absorptionsbande der Methylgruppe in o-Stellung[47].

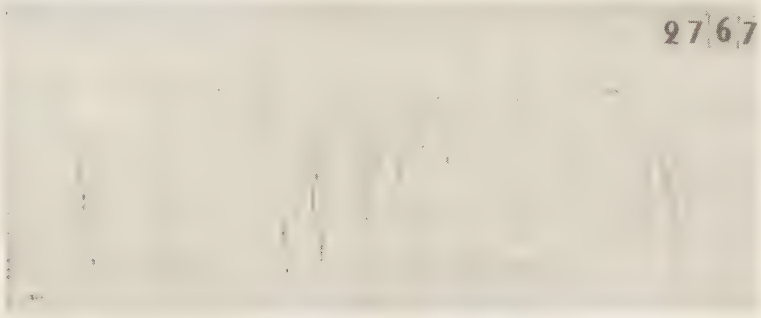



Abbildung 5 IR-Spektrum von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol im flüssigen Zustand; Schichtdicke: 0,023 mm .

Das UV-Spektrum (Abb.6) ist in den Intensitätsverhältnissen und der Lage der Maxima etwas verschieden vom Spektrum des 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten. o-Xylol zeigt im UV in diesem Gebiet ebenfalls geringere Intensitäten und weniger ausgeprägte Absorptionsmaxima als Benzocyclobuten.

1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol ist eine Flüssigkeit mit einem dem 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten ähnlichen Geruch. Sie besitzt einen Siedepunkt bei 82°/14 Torr. Die Bromierung verläuft rasch.

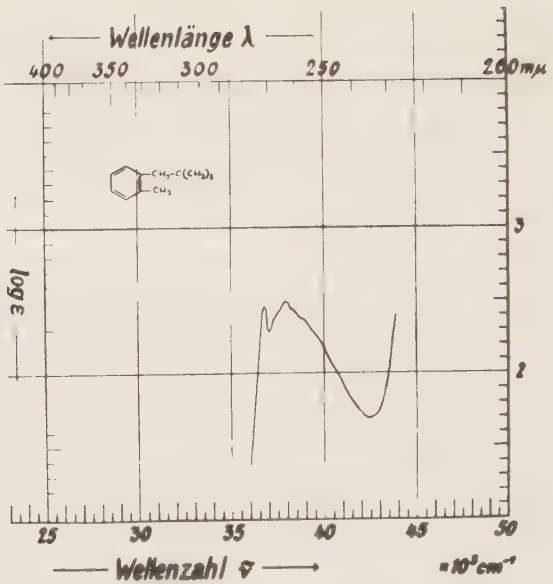



Abbildung 6 UV-Spektrum von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol in Äthanol. λmax: 257 mμ (log E 2,37); 263,5 mμ (log E 2,49); 271,8 mμ (log E 2,46).

3. Strukturaufklärung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

Die Analyse und die Mol.-Gewichtsbestimmung sind im Einklang mit der Molekularformel $C_{16}H_{26}$. Durch Oxydation wird o-Phthalsäure erhalten.

Im IR-Spektrum (Abb.7) findet sich keine 10 μ-Bande. Die Absorptionen der Gerüstschwingungen der tert.-Butylgruppen liegen bei 8,1 μ und 8,35 μ .

1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol siedet bei 113° / 14 Torr. Es lässt sich in eine Mono- und eine Dibromverbindung umwandeln (s. S. 61).

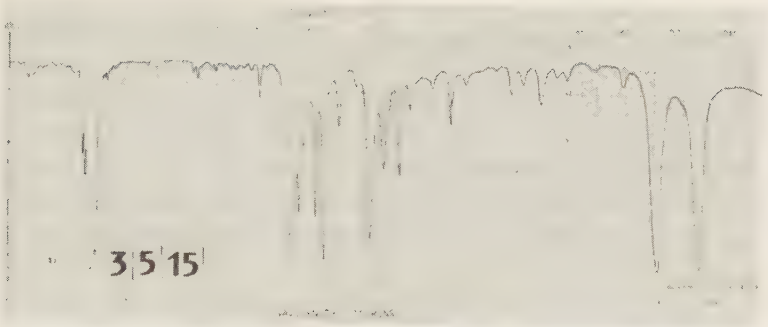



Abbildung 7 IR-Spektrum von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol im flüssigen Zustand. Schichtdicke: 0,023 mm.

## III. Darstellung und Strukturaufklärung

## n 1-Isopropyl-benzocyclobuten und 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten

### . Darstellung von 1-Isopropyl-benzocyclobuten und 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten

Aus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit sopropylmagnesiumchlorid gewinnt man ein zähes braunes Öl, us dem sich bei vermindertem Druck eine Flüssigkeit abdestil-ieren lässt, die durch fraktionierte Destillation über eine ikrokolonne mit Metallfüllkörpern in zwei Hauptfraktionen auf-eteilt wurde. Der Destillationsrückstand bestand aus Harz.

) Die erste Fraktion siedet bei 74-75°/14 Torr und erweist sich bei der gaschromatographischen Analyse als einheitlich.

) Die zweite Fraktion destillierte bei 57-59°/0,8 Torr und war bromhaltig. Ihr Gaschromatogramm bestand aus drei eng beieinanderliegenden Hauptpeaks und zwei kleineren Peaks.

ie besten Ausbeuten an flüssigen Verbindungen aus der Umset-ung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Isopropylmagnesium-

chlorid in Äther als Lösungsmittel werden erhalten, wenn die Reaktion in grosser Verdünnung bei 5° durchgeführt wird. Aus Dibrom-benzocyclobuten und Isopropylmagnesiumbromid entsteht dagegen auch bei erniedrigter Temperatur praktisch keine zweite Fraktion, auch die Ausbeute an der tiefersiedenden Substanz ist geringer. Ausführliche Angaben über die Umsetzung und über die bei der Variierung der Reaktionsbedingungen erhaltenen Ausbeuten sind in der Tabelle II (S. 44 ) enthalten.

## 2. Strukturaufklärung von 1-Isopropyl-benzocyclobuten

Mol.-Gewichtsbestimmung und Analyse der ersten Fraktion sind in Übereinstimmung mit der Formel des 1-Isopropyl-benzocyclobutens (VI).

VI

Das IR-Spektrum (Abb.8) enthält eine Mittelbande bei 10,0 µ und die Gerüstschwingungs-Absorptionen der Isopropylgruppe bei 8,55 µ und 8,7 µ. Die Resonanzaufspaltung der symmetrischen $CH_3$-Schwingung erscheint mit Banden bei 7,25 µ und 7,35 µ [44].

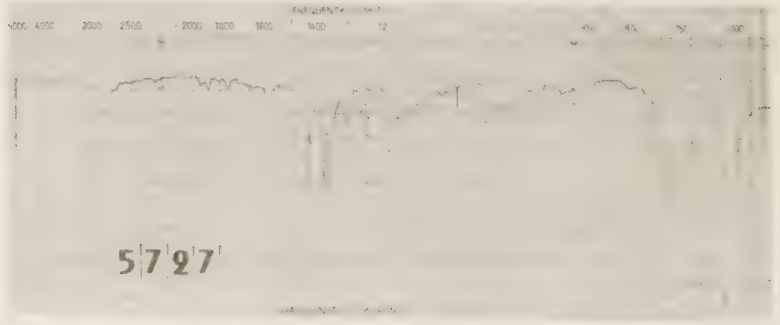
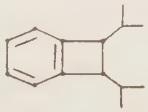



Abbildung 8 IR-Spektrum von 1-Isopropyl-benzocyclobuten im flüssigen Zustand. Schichtdicke: 0,02 mm .

3. Strukturaufklärung von 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten

Die zweite Fraktion aus der Umsetzung von 1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Isopropylmagnesiumchlorid wurde durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator halogenfrei gemacht, und danach erneut fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion siedete von 105-107°/14 Torr. In ihrem Gaschromatogramm war der dritte Hauptpeak mit der grössten Retentionszeit verschwunden. Er muss demnach von einer Bromverbindung stammen, wahrscheinlich von 2-Brom-1-isopropyl-benzocyclobuten (s. S.31). Geblieben waren die beiden anderen grossen Peaks, begleitet von einer kleinen Zacke, die eine geringfügige, gaschromatographisch nicht abtrennbare Verunreinigung anzeigte.

Die Verbindungen wurden nicht getrennt. Die Analyse und die Mol.-Gewichtsbestimmung, sowie das IR-Spektrum ihrer Mischung sprechen dafür, dass es sich um ein Gemisch aus cis- und trans-1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten (VII) handelt, das durch eine unbekannte Substanz in geringem Ausmass verunreinigt ist. (Dies machte sich nur in der Analyse bemerkbar: der C-Wert ist um 0,8 % zu niedrig.)



cis- und trans-Form

VII

Nach dem Gaschromatogramm liegen die cis- und die trans-Verbindung annähernd im Verhältnis 1:2 vor. Es wird dabei angenommen, dass die cis-Form den Peak mit der grösseren Retentionszeit erzeugt.

Das IR-Spektrum des Isomerengemisches zeigt die 10 µ-Absorption und die Banden der Isopropylgruppe.

## IV. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-Äthyl-benzocyclobuten

Die Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Äthylmagnesiumbromid in Äther verläuft sehr langsam, sodass längere Zeit unter Rückfluss gekocht werden muss. Ein Niederschlag fällt dabei nicht aus. Isoliert wird ein farbloses Öl, das sich durch Destillation in zwei aus einheitlichen Stoffen bestehende Fraktionen zerlegen lässt. Als Rückstand bleibt nur eine kleine Menge Harz.

1) Die erste Fraktion siedet bei 61,5-62°/14 Torr und ist nach ihrem Gaschromatogramm einheitlich. Elementaranalyse, Mol.-Gewichtsbestimmung und IR-Spektrum (s. Abb.9) sprechen für das erwartete 1-Äthyl-benzocyclobuten (VIII).

VIII

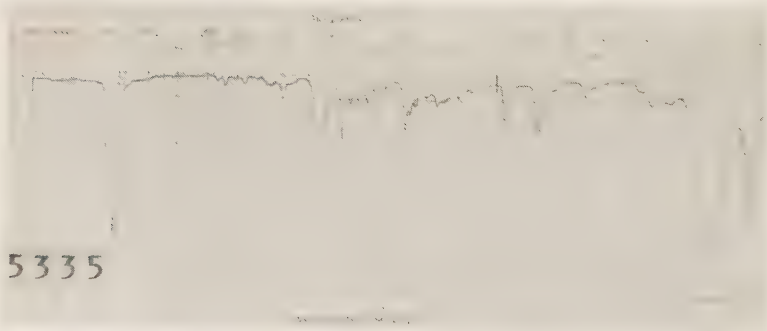



Abbildung 9 IR-Spektrum von 1-Äthyl-benzocyclobuten im flüssigen Zustand. Schichtdicke: 0,01 mm.

2) Der zweite Teil des Öls geht bei 119-120°/14 Torr über und kristallisiert beim Animpfen mit trans-1,2-Dibrom-benzo-

cyclobuten. Der Schmelzpunkt des Kristallisates liegt bei 49-50° (theoret. 52,4-52,8°).

Die Ausbeute an 1-Äthyl-benzocyclobuten beträgt 42 %. Genaue Angaben über die Reaktionsbedingungen enthält Tabelle II (S.44).

## V. Zum Mechanismus der Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Grignardverbindungen

Die folgenden Tabellen enthalten ausführliche Angaben über die Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit metallorganischen Verbindungen, sowie die Ausbeuten, die beim Variieren der Reaktionsbedingungen erhalten wurden.

Bemerkung zu den Tabellen:

1) Die Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe sind zum Teil Reinausbeuten, zum Teil sind sie aus Gaschromatogrammen abgeschätzt. Die Angaben für die bromhaltigen Verbindungen wurden in allen Fällen den Gaschromatogrammen entnommen.

2) Die metallorganischen Verbindungen wurden aus gewöhnlichem Grignardmagnesium hergestellt.

3) Reines trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten war bis jetzt nur durch wiederholte fraktionierte Destillation und Umkristallisation des Rohproduktes der Finkelstein-Reaktion zu erhalten[48]. Die Reinausbeute betrug dann 5 %. Die Hauptschwierigkeit der Reinigung besteht in der Abtrennung von trans-1,2-Dijod-benzocyclobuten, das sehr wahrscheinlich Mischkristalle mit dem Dibromid bildet. Während der vorliegenden Arbeit konnte die Ausbeute durch Verwendung einer Destillationskolonne mit Metallfüllkörpern auf 22,5 % gesteigert werden. Inzwischen haben M.P.Cava und Mitarb.[49] angegeben, dass man praktisch reines, jodidfreies trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten vom Schmelzpunkt 50-51° (theoret. 52,4-52,8°) gewinnen kann, wenn man die Finkelstein-Reaktion in Dimethylformamid durchführt. Dies konnte aber beim Nacharbeiten ihrer Vorschrift nicht bestätigt werden. Man kann aber rasch zu einem praktisch reinen

Tabelle I

Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten und trans-1,2-Dijod-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid

| Versuchsbedingungen | | | | Ausbeuten in % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuch | Grignard | Halogenid | Temp. °C | | | | |
| Grignard-lösung langsam in die Lösung des Dihalogenids eingetropft | 0,04 Mol in 20 ml Äther | Dibrom-benzocyclobuten, rein 0,02 Mol in 250 ml Äther | Raumtemp. | 20-25 | 20-30 | 10 | Harz |
| | | Dibrom-benzocyclobuten, jodidhaltig 0,02 Mol in 250 ml Ä. | Raumtemp. | 15-25 | 20-30 | 10 | Harz |
| | | | 34 | 15-20 | 20-30 | 10 | Harz |
| | | | 5-10 | 10 | 30 | 10 | Harz |
| | | Dibromid, jodidhaltig 0,02 Mol in 250 ml Ä. +18g $MgBr_2$-Triätherat | Raumtemp. | - | - | - | Ausgangsprodukt quantitativ zurückgewonnen |
| | | Dijod-benzocyclobuten 0,02 Mol in 250 ml Ä. | Raumtemp. | - | - | - | Harz |
| | | Dibromid, jodidhaltig 0,02 Mol in 250 ml Ä. + $CoCl_2$ | 34 | sehr wenig flüssige Verbindungen | | | Harz |
| | 0,02 Mol in 10 ml Äther | Dibrom-benzocyclobuten, jodidhaltig 0,02 Mol in 250 ml Äther | 34 | 10 | 20-30 | 20 | Harz |

n Tab. I

| Versuch | Versuchsbedingungen: Grignard | Halogenid | Temp. °C | Ausbeuten in %: | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| rignard-ösung und ösung des alogenids twa leichzeitig n vorgeleg-en Äther 200 ml) ier THF 30 ml) ein-etropft | 0,04 Mol in 50 ml Äther | Dibrom-benzocyclo-buten, jo-didhaltig in 50 ml Äther, 0,02 Mol | 34 | 10 | 30 | 10 | Harz |
| | 0,04 Mol in 20 ml Äther + 50 ml THF | Dibrom-benzocyclo-buten, jo-didhaltig 0,02 Mol in 50 ml THF | Raum-temp. | 5 | 10 | 5 | Harz |
| ösung des lhalogenids n über-chüssige rignard-ösung ein-etropft | 0,055 Mol in 150 ml Äther | Dibrom-benzocyclo-buten, jo-didhaltig 0,02 Mol in 50 ml Äther | 34 | 5 | 40 | 10-15 | Harz |

Dibrom-benzocyclobuten kommen, wenn man die mit Dijodid verunreinigte Verbindung mit etwas Methylmagnesiumjodidlösung in Äther kocht und danach destilliert. Bei Versuchen mit reinem trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten und einem leichter zugänglichen (die Aufarbeitung ist im Experimentellen Teil, S. 76 beschrieben), noch mit 1,2-Dijod-benzocyclobuten verunreinigtem Produkt mit einem Schmelzpunkt von 46-47° (theoret. 52,4-52,8°) zeigte sich, dass die Ausbeuten der Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen durch den Gehalt an Jodsubstanz nicht merklich geändert werden. Deshalb wurde in der weiteren Untersuchung nur noch ein Ausgangsprodukt dieses Reinheitsgrades verwendet.

Tabelle II

Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit anderen metallorganischen Verbindungen

| Versuch | Versuchsbedingungen: Grignard | Dibromid (jodidhaltig) | Temp. °C | Ausbeuten in %: | | ? | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Grignardlösung zur Lösung des Dibromids getropft. Kein Magnesiumhalogenidniederschlag im Fall des $R_2Mg \cdot MgBr_2$ | Isopropylmagnesiumbromid 0,08 Mol in 25 ml Äther | 0,04 Mol in 250 ml Äther | Raumtemp. | 5 | - | wenig | Harz |
| | | 0,04 Mol in 500 ml Äther | Raumtemp. | 12 | wenig | wenig | Harz |
| | Isopropylmagnesiumchlorid 0,08 Mol in 25 ml Äther | 0,04 Mol in 400 ml Äther | Raumtemp. | 25 | 5 | 10 | Harz |
| | | 0,04 Mol in 800 ml Äther | 5° | 32 | 8 cis,trans | 10 | Harz |
| Grignardlösung zur Lösung des Dibromids getropft. Danach einen Tag lang gekocht. Kein Magnesiumhalogenidniederschlag | Äthylmagnesiumbromid 0,08 Mol in 40 ml Äther | 0,04 Mol in 250 ml Äther | 34 | 42 | - | - | 50 % Ausgangsprodukt zurückgewonnen |
| | Methylmagnesiumjodid 0,08 Mol in 200 ml Äther | 0,04 Mol in 100 ml Äther | 34 | - | - | - | Ausgangsprodukt quantitativ zurückgewonnen |
| Lösung des Dibromids zur Suspension der Grignardverbindung in Äther (200 ml) getropft | Methylmagnesiumchlorid im Überschuss | 0,04 Mol in 50 ml Äther | 34 | - | - | - | Ausgangsprodukt quantitativ zurückgewonnen |
| Lösung der Lithiumverbindung zur Lösung des Dibromids getropft | Methyllithium 0,08 Mol in 70 ml Äther | 0,04 Mol in 200 ml Äther | 34 | - | - | - | amorphes Material |

Tabelle III

Umsetzung von α-Brom-o-xylol und α,α'-Dibrom-o-xylol mit tert.-Butylmagnesiumchlorid

| Versuchsbedingungen | | | | Ausbeuten in % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| rsuch | Grignard | Halogenid | Temp. °C | | | | |
| ignard-sung zur sung des omids tropft | 0,23 Mol in 120 ml Äther | α-Brom-o-xylol 0,23 Mol in 250 ml Äther | 34 | 10 | | 5 | 80 % 2,2'-Dimethyl-dibenzyl |
| | 0,04 Mol in 20 ml Äther | α,α'-Dibrom-o-xylol 0,02 Mol in 200 ml Äther | 34 | - | - | - | Harz |
| | | | -10 | wenig | wenig | 6-10 | Harz |
| ignard-sung hr langsam d ungefähr eichzeitig t der Lö-ng des bromids vorgeleg-n Äther ngetropft | 0,33 Mol in 165 ml Äther, vorgelegter Äther: 300 ml | α-Brom-o-xylol 0,33 Mol in 250 ml Äther | -10 | 55 | | 22 | 23 % 2,2'-Dimethyl-dibenzyl |
| | 0,42 Mol in 800 ml Äther, vorgelegter Äther: 1000 ml | α,α'-Dibrom-o-xylol 0,20 Mol in 800 ml Äther | 0 | wenig | 11 | 20 | Harz |

Tabelle IV

Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Di-tert.-butylcadmium

| Versuch | Versuchsbedingungen: Cadmiumverbindung | Halogenid | Temp. °C | Ausbeuten in % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lösung des Dibromids bei -40° in die Lösung der Cadmiumverbindung eingetropft, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt | 0,056 Mol in 290 ml Äther | 0,02 Mol in 20 ml Äther | - 40 bis Raumtemp. | 62 | sehr wenig | Harz |

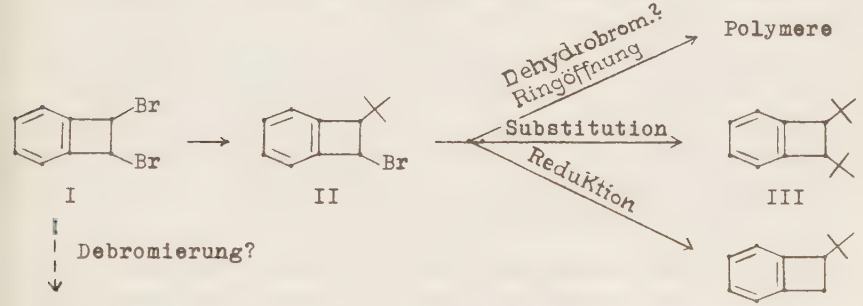
Über den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit magnesiumorganischen Verbindungen kann anhand der beschriebenen Ergebnisse nur wenig gesagt werden.

Die Umwandlung des trans-1,2-Dibrom-benzocyclobutens in die Dialkylverbindung erfolgt sicher in zwei Schritten. Zunächst wird nur ein Bromatom durch einen Rest R ersetzt. Dadurch entsteht sehr wahrscheinlich eine reaktionsfähigere Bromverbindung, als es die Ausgangssubstanz ist. Denn die benachbarte Alkylgruppe, besonders die tert.-Butylgruppe, kann durch ihren induktiven Effekt eine Lockerung des Bromatoms bewirken.

Aus 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten konnte eine Bromverbindung dargestellt werden, die das Bromatom entweder in 1- oder in 2-Stellung trägt (S. 50) . Sie hat sich als instabiler als das trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten erwiesen. Die Verbindung ist thermisch und gegen Lichteinwirkung empfindlich. Sie reagiert leicht mit äthanolischer Kaliumacetatlösung und setzt sich mit tert.-Butylmagnesiumchlorid rascher um als das Dibromid.

Wenn diese Annahme richtig ist, ist die beim ersten Reaktionsschritt entstandene Alkylbromverbindung (II) für die niedrigen Ausbeuten der Umsetzung an Dialkylverbindung verantwortlich. Denn sie wird den unerwünschten Teilreaktionen - hydrierende Dehalogenierung, Ringöffnung - leichter als das Dibrom-benzocyclobuten zugänglich sein. Ob die Alkylbromverbindung auch leichter der Bromwasserstoffabspaltung unterliegt, ist zweifelhaft. Das oben erwähnte x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten wird von Kalium-tert.-butylat erst unter den gleichen Reaktionsbedingungen angegriffen wie trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten.

Der Reaktionsverlauf würde dann folgendes Bild ergeben:




Dem könnte widersprechen, dass im Reaktionsprodukt der Umsetzung von Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid und Isopropylmagnesiumchlorid die Ausgangsverbindung (I) nicht mehr gefunden wurde, dagegen aber sehr wahrscheinlich die reaktivere Monoalkylbromverbindung (II) (z.B. Substanz C, S.31). Beim Aufarbeiten der Reaktionsgemische wurde immer noch unverbrauchte Grignardverbindung festgestellt.

Vielleicht muss man daher annehmen, dass trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten von tert.-Butylmagnesiumchlorid und Isopropylmagnesiumchlorid in geringem Ausmass debromiert wird. Bei der Umsetzung des Dibrom-benzocyclobutens mit dem weniger nucleophilen Äthylmagnesiumbromid entstand kein Harz. Dagegen konnte nichtumgesetztes Dibromid isoliert werden, während keine Monoalkylbromverbindung und keine Dialkylverbindung gefunden wurde. Die bromhaltige Zwischensubstanz wurde unter den etwas ver-

schärften Reaktionsbedingungen, bei denen die Reduktion begünstigt wird, quantitativ zu 1-Äthyl-benzocyclobuten reduziert (keine Harzbildung, keine Substitution zur Dialkylverbindung). Methylmagnesiumchlorid reagierte mit trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten nicht mehr. Die Umsetzung mit dem stark nucleophilen Methyllithium lieferte ein amorphes, polymeres Produkt und keine flüssigen Kohlenwasserstoffe. Hier treten also nur noch Debromierung, Dehydrobromierung oder Ringöffnung und anschliessende Polymerisation ein.

Der angenommene Mechanismus wird dadurch bestätigt, dass praktisch kein Benzocyclobuten gebildet wird. (Nach der gaschromatographischen Untersuchung kann es nur in Spuren im Reaktionsprodukt vorhanden sein.) Damit ist auch ausgeschlossen, dass das trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten überwiegend zuerst reduziert wird und dann erst Substitution zum Monoalkylbenzocyclobuten erfolgt. Das dann intermediär auftretende 1-Brom-benzocyclobuten müsste nämlich mindestens teilweise zum Benzocyclobuten reduziert werden.

Die Vergleichsversuche mit α,α'-Dibrom-o-xylol zeigen, dass keine prinzipiellen Unterschiede im Reaktionsverlauf bestehen. α,α'-Dibrom-o-xylol liefert mit tert.-Butylmagnesiumchlorid unter den Bedingungen, die bei der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit der Grignardverbindung am vorteilhaftesten sind, kein Alkylsubstitutionsprodukt. Aber durch Arbeiten in grösserer Verdünnung und bei erniedrigten Temperaturen konnten vergleichbare Ausbeuten an Dialkyl- und Monoalkylverbindung erzielt werden. Als weiteres Reaktionsprodukt tritt hier o-Xylol in geringer Ausbeute auf. Die untere Grenze der Reaktionstemperatur liegt bei der Umsetzung mit trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten bei 5-10°, während die Magnesiumhalogenidabscheidung bei der Reaktion mit α,α'-Dibrom-o-xylol schon bei -10 bis -5° beginnt.

Wird Alkylmagnesiumchlorid zur Umsetzung mit Alkylbromiden verwendet, kann eine Änderung in der Reaktivität der Grignardverbindung während der Umsetzung eintreten. Das entstehende Magnesiumbromid kann das Magnesiumchlorid aus dem Komplex $R_2Mg \cdot MgCl_2$ möglicherweise verdrängen. $R_2Mg \cdot MgBr_2$ ist nach

Untersuchungen von J.H.Wotiz und Mitarb.[50] aber weniger reaktiv als $R_2Mg \cdot MgCl_2$. Bei einem Versuch, bei dem man trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten auf tert.-Butylmagnesiumchlorid in Gegenwart eines Überschusses von Magnesiumbromid-Triätherat einwirken liess, trat keine Reaktion ein.

Die Umsetzungen von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Grignardverbindungen können, wenn die Untersuchungen fortgesetzt werden und die Konfigurationen der entstandenen Verbindungen ermittelt sind, einen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Wurtz-Fittig-Reaktion liefern. Aufschlussreich wären dazu auch die Konstitutionsaufklärung der bromhaltigen Zwischenverbindungen und Versuche mit dem von F.R.Jensen und W.E.Coleman[14] dargestellten cis-1,2-Dibrom-benzocyclobuten.

Es wäre auch interessant, diese Umsetzungen mit aus sublimiertem Magnesium dargestellten Grignardlösungen vorzunehmen. Möglicherweise könnte dadurch die unerwünschte Seitenreaktion der hydrierenden Dehalogenierung der Alkylbromverbindung durch das metallorganische Reagens unterdrückt werden. Vielleicht würde auch die Polymerisation zurückgedrängt. Zusatz von Kobaltchlorid zur Reaktionsmischung von Dibrom-benzocyclobuten und tert.-Butylmagnesiumchlorid lieferte praktisch nur Harz. Über den Mechanismus der Reduktion eines Halogenids durch die magnesiumorganische Verbindung herrscht in der Literatur noch Unklarheit. Fest steht offenbar nur, dass die Reaktion von Schwermetallen katalysiert wird. Es bestehen die Möglichkeiten einer Umgrignardierung oder einer Reaktion über freie Radikale, die nach M.S.Kharasch und Mitarb.[51] von Übergangsmetallhalogeniden induziert wird (Kharasch-Reaktion). Die meisten Reduktionen sollen nach Kharasch[51] nach dem zweiten Mechanismus verlaufen, die Umgrignardierung hielt er für eine seltene Seitenreaktion. L.H.Slaugh[52] glaubt in einer neuen Untersuchung eine Umgrignardierung eindeutig nachgewiesen zu haben. Nach seiner Meinung wird dieser Austausch der MgX-Gruppe durch X ebenfalls von Übergangsmetallen katalysiert. M.S.Kharasch und Mitarb.[53] zweifeln aber die Ergebnisse von L.H.Slaugh in einer vor kurzem erschienenen Arbeit an.

## C. Bromierung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

### I. Bromierung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten

#### 1. Darstellung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

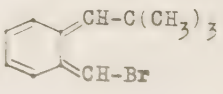
1-tert.-Butyl-benzocyclobuten wird durch Brom oder N-Bromsuccinimid leicht am Vierring monosubstituiert. Bromiert man mit elementarem Brom unter schonenden Bedingungen, in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Calciumcarbonat und etwas Wasser, so findet man in guter Ausbeute eine einheitliche Substanz, die bei 84-85°/1 Torr und bei 120°/15 Torr siedet. Die gleiche Verbindung entsteht in rascher Reaktion aus 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und N-Bromsuccinimid.

#### 2. Versuche zur Strukturaufklärung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

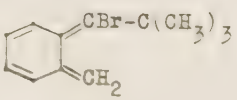
Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung führen zur Formel $C_{12}H_{15}Br$.

Durch katalytische hydrierende Dehalogenierung mit Raney-Nickel in methanolischer Kalilauge konnte 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten in geringer Ausbeute neben polymeren Stoffen wieder erhalten werden.

Durch das IR-Spektrum (Abb.10) und das UV-Spektrum (Abb.11) der Verbindung können offenkettige chinoide Strukturen (I, II) ausgeschieden werden.




I




II

Im IR-Spektrum treten die 10 µ-Bande, die auf das Vorhandensein des Vierrings hinweist[42], und die Absorptionsbanden der tert.-Butylgruppe auf.

Abbildung 10 IR-Spektrum von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten im flüssigen Zustand.
Schichtdicke: 0,02 mm .

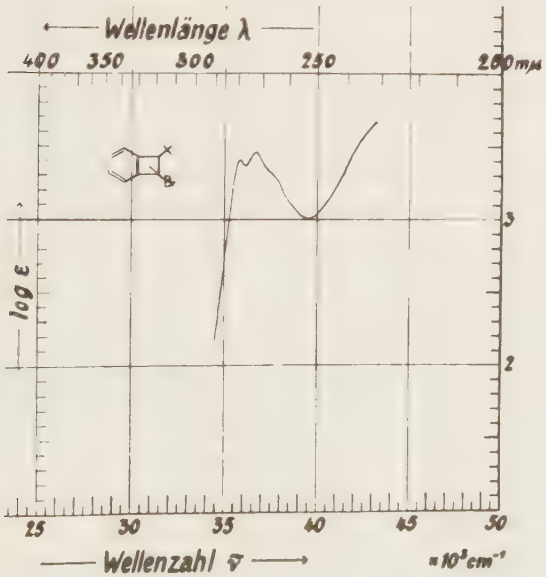



Abbildung 11 UV-Spektrum von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten in Äthanol.
$\lambda_{max}$: 267 mμ (log E 3,33); 272,5 mμ (log E 3,46); 278,5 mμ (log E 3,41).

Das kernmagnetische Resonanzspektrum der Verbindung (s. S.94) zeigt vier aromatische Protonen, neun Methylwasserstoffe und zwei sehr ähnliche Wasserstoffe im Gebiet zwischen sekundärem und tertiärem Wasserstoff. Ob das Bromatom in 1- oder 2-Stellung steht, kann nach dem Kernresonanzspektrum bis jetzt noch nicht entschieden werden, weil es an Vergleichsmaterial fehlt. Da die beiden Ringwasserstoffe einander sehr ähnlich sind, besitzt die Formel des tertiären Bromids (III) grössere Wahrscheinlichkeit+).

III

IV

Zunächst trat bei einigen Messungen ein fünftes Signal mit der relativen Intensität 1 bis 2 auf. Es lag bei höherem Feld als das Signal der tert.-Butylgruppe. Da es nicht gedeutet werden konnte, wurde ein weiteres Spektrum von einer aus gaschromatographisch reinem 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten dargestellten, mehrmals destillierten Probe des Bromids aufgenommen. Hier war die Intensität der fraglichen Bande so stark zurückgegangen, dass man sie auf eine Verunreinigung des Bromierungsproduktes zurückführen kann, die im Gaschromatographen nicht in Erscheinung tritt.

Für die Struktur eines tertiären Bromids (III) spricht auch folgendes:

1) Die Aktivität der Wasserstoffatome nimmt in der Reihe: primär < sekundär < tertiär zu. Das Brom greift daher ein bereits stark substituiertes Kohlenstoffatom zuerst an[54].

2) Bei Substitution in 2-Stellung sollte man die Bildung cis-trans-isomerer Bromverbindungen erwarten. Es wurde jedoch eine sterisch einheitliche Substanz gefunden.

Gegen dieses Argument lässt sich allerdings einwenden, dass bei Substitution am C-Atom 2 wegen der sterischen Hinderung

---

+) Für die Messungen und die Deutung des Kernresonanzspektrums danke ich Herrn Dr. Suhr, Chemisches Institut der Universität Tübingen, und Herrn Professor Dr. Brügel, BASF Ludwigshafen.

durch die tert.-Butylgruppe die trans-Stellung bevorzugt sein kann, sodass nur diese eine Form der Isomeren entsteht. Falls die Verbindung die Struktur eines sekundären Bromids (IV) hat, ist sie nämlich sehr wahrscheinlich das trans-Isomere der Verbindung C aus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid (s. S.33).

3) Aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten wurde mit Silberoxyd ein Alkohol erhalten, der nach der gaschromatographischen Untersuchung ebenfalls sterisch einheitlich ist (s.u.).

3. Umsetzungen von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten ist reaktionsfähiger als trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten. Es zersetzt sich teilweise beim Destillieren unter Bromwasserstoffabspaltung und färbt sich bei Lichteinwirkung braun. Beim längeren Stehen scheiden sich farblose Nädelchen aus der Flüssigkeit ab, die ein Zersetzungsprodukt sein müssen.

a) Mit Kaliumacetatlösung in Alkohol wird die Verbindung nach kurzem Erwärmen in einen Ester umgewandelt.

b) Beim Schütteln der benzolischen Lösung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit feuchtem Silberoxyd wird das Bromatom durch eine Hydroxygruppe ersetzt. Das entstandene 1-tert.-Butyl-benzocyclobutenol-x (V) siedete bei 59°/0,6 Torr und zeigte in seinem analytischen Gaschromatogramm nur zwei ganz schwache Nebenmaxima. Danach dürfte es sterisch einheitlich sein. Die Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

V

Die Verbindung wird von Chromtrioxyd nicht oxydiert, es handelt sich daher wahrscheinlich um einen tertiären Alkohol[55]. Allerdings ist dieser Test ebenso wie die anderen Reaktionen zur Unterscheidung tertiärer und sekundärer Alkohole für diese noch ungenügend erforschten Benzocyclobutenole nicht stichhaltig.

Aus dem IR-Spektrum (Abb.12) lassen sich noch keine Aussagen über die Stellung der OH-Gruppe machen. Bei gesättigten geradkettigen Alkoholen kann die Lage einer starken Bande im Bereich 8-10 µ Aufschluss über die Struktur geben. Alicyclische Alkohole zeigen jedoch beträchtliche Frequenzverschiebungen[56].

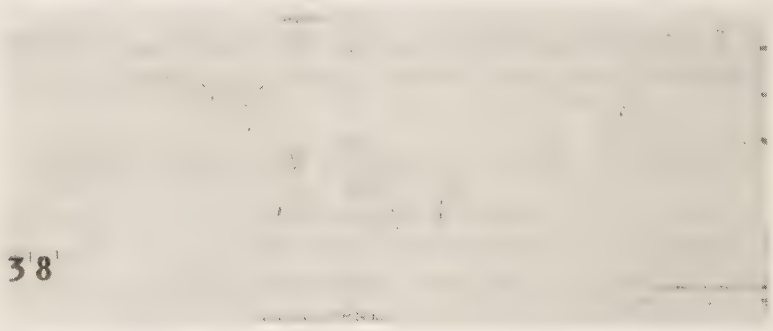



Abbildung 12 IR-Spektrum von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutenol-1 im flüssigen Zustand. Schichtdicke: 0,02 mm .

c) Die Umsetzung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid ergab wenig 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten, in geringer Ausbeute höhersiedende Kohlenwasserstoffe und Harz. 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten wurde nicht gefunden, jedenfalls nicht die Form der sterischen Isomeren, die sich aus trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten und der Grignardverbindung bildet. Die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe wurden nicht identifiziert.

Über die Umsetzung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat wird in einem folgenden Teil der Arbeit berichtet (S. 66).

Insgesamt stehen alle Versuchsergebnisse mit der Struktur III in Einklang, sodass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um 1-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten handeln dürfte.

## II. Bromierung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Die Einführung von Brom in den Vierring des 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutens machte zunächst Schwierigkeiten. Unter den Bedingungen, die bei der Bromierung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten mit elementarem Brom angewandt wurden, wird 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten nicht angegriffen. Als die Umsetzung mit Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung durchgeführt wurde, entstanden Öle mit nur geringem Bromgehalt.

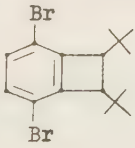
### 1. Bromierung mit Brom ohne Lösungsmittel: Darstellung von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Energische Bedingungen, die direkte Einwirkung von Brom auf den flüssigen Kohlenwasserstoff, liessen Kernbromierung eintreten. In ausgezeichneter Ausbeute entstanden Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 90,5-91° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}Br_2$.

### 2. Strukturaufklärung von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Die hydrierende Dehalogenierung der Verbindung führte zu 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten zurück.

Das chemische Verhalten der Bromatome lässt auf ihre Stellung im aromatischen Ring schliessen. Diese Annahme wird durch das kernmagnetische Resonanzspektrum bestätigt. Es besteht aus drei scharfen Banden nit den relativen Intensitäten 2:2:14-18. Da auch bei stärkster Auflösung keine Bandenaufspaltung zu sehen ist, muss das Molekül einen symmetrischen Bau besitzen. Die Bromatome können also nur in o- oder p-Stellung stehen. Aus sterischen Gründen wird man annehmen können, dass es sich um 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten (VI) handelt.




VI

Die Banden der tertiären Wasserstoffe und der Wasserstoffe der tert.-Butylgruppen liegen im üblichen Bereich des Kernresonanzspektrums. Die Lage des dritten Signals ist für aromatische Protonen ungewöhnlich+) (s. S.98).

Dass die Verbindung aromatisch ist, kann man aber nach ihrem UV-Spektrum annehmen. Es zeigt drei Absorptionsmaxima bei 279 mμ, 284,5 mμ und 293 mμ.

Im IR-Spektrum (Abb.13) finden sich keine =CH-Valenzschwingungen. Das im Gebiet 5-6,5 μ und 13-15 μ auftretende Absorptionsbild ist mit dem eines tetrasubstituierten Aromaten in Einklang zu bringen, es fehlt aber an Vergleichsspektren ähnlicher hochsubstituierter Benzole[57]. Eine 10 μ-Bande fehlt.

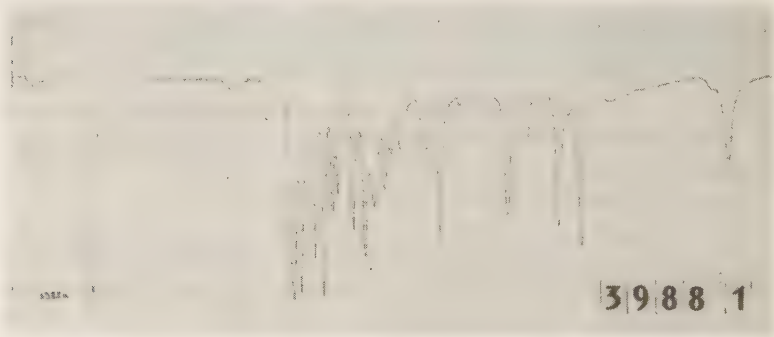



Abbildung 13 IR-Spektrum von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butylbenzocyclobuten in Tetrachlorkohlenstoff. Konzentr. 111,1 mg/cm³; Schichtdicke: 0,2 mm. Die Eigenabsorption des Lösungsmittels verdeckt eine Bande bei 13 μ, die die gleiche Intensität wie die Bande bei 14,2 μ besitzt.

3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten wird durch überschüssiges Brom nicht weiter bromiert.

---

+) Für die Messungen und die Deutung des Kernresonanzspektrums danke ich Herrn Dr. Suhr, Chemisches Institut der Universität Tübingen.

3. Bromierung mit N-Bromsuccinimid: Darstellung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Nach einigen erfolglosen Versuchen mit N-Bromsuccinimid gelang die Substitution eines der beiden tertiären Wasserstoffatome am Vierring des 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutens. Erst nach längerem Kochen (acht Stunden bis zu einem Tag) in Tetrachlorkohlenstoff mit 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten hatte sich das Bromierungsmittel vollständig umgesetzt.

Reaktionsprodukt war ein gelbes Öl, von dem etwa die Hälfte bei 90-91°/0,6 Torr destillierte. Der Vorlauf enthielt nichtumgesetztes 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten. Der bromhaltige Destillationsrückstand blieb auch nach Chromatographieren an neutralem Aluminiumoxyd ein nichtkristallines öliges Produkt.

4. Strukturaufklärung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Nach ihrer Analyse und ihrer kernmagnetischen Resonanzabsorption handelt es sich bei der Substanz mit dem Siedepunkt 90-91°/0,6 Torr um 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten (VII).

VII

Das Kernresonanzspektrum zeigt Protonenresonanzen des Benzolkerns, der ≡CH-Gruppe und der tert,-Butylgruppe. Die drei Signale besitzen das relative Intensitätsverhältnis 4:1:18 (s.S.99) +).

Die Frage nach der Konfiguration der Verbindung muss offenbleiben. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die tert.-Butylgruppen in trans-Stellung zueinander stehen.

---

+) Für die Messungen und die Deutung danke ich Herrn Dr. Suhr, Chemisches Institut der Universität Tübingen.

Das IR-Spektrum (Abb.14) hat die der Gerüstschwingung des Cyclobutanringes zuzuordnende 10 µ-Bande und die Banden der tert.-Butylgruppen.

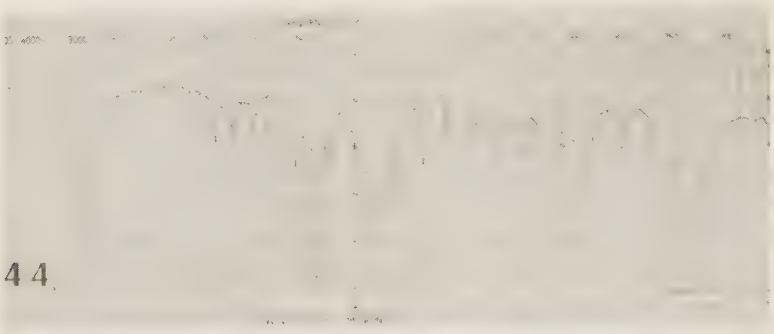


Abbildung 14 IR-Spektrum von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten im flüssigen Zustand. Schichtdicke: 0,02 mm .

Die Verbindung reagiert mit wässriger Silbernitratlösung. Mit Maleinsäureanhydrid in Tetrachlorkohlenstoff tritt keine Reaktion ein.

Über die Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat wird in einem folgenden Teil der Arbeit berichtet (s. S. 70).

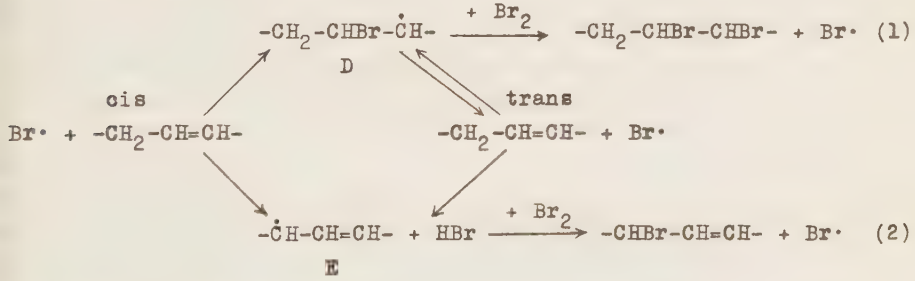
Die Darstellung von 1,2-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten durch Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff gelang nicht. Nach mehrtägigem Kochen unter Rückfluss hatte sich zwar das Bromierungsmittel zersetzt, Hauptprodukt der Reaktion war aber die Monobromverbindung. Ihr Destillationsrückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es ist möglich, dass er 1,2-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten enthält.

5. Zum Mechanismus der Bromierung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Bei direkter Einwirkung von Brom in hoher Konzentration auf den flüssigen Kohlenwasserstoff wird 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten im Benzolkern dibromiert.

N-Bromsuccinimid substituiert einen Vierringwasserstoff des 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutens. Die Umsetzung wurde unter Zusatz von Benzoylperoxyd in siedendem Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die Reaktion setzte aber nicht plötzlich ein, sondern das Succinimid bildete sich nach und nach im Verlauf mehrerer Stunden. Dabei nahm die Lösung eine schwache Bromfärbung an.

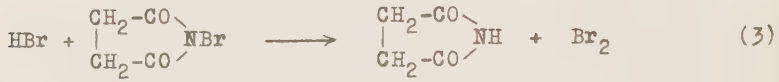
Beide Umsetzungen lassen sich mit einem Mechanismus deuten, der im Widerspruch zu den üblichen Auffassungen über die Kernbromierung und die Bromierung mit N-Bromsuccinimid steht[58], aber durch neuere Versuche von J.M.Tedder und B.P.McGrath[59] gestützt wird.




J.M.Tedder und B.P.McGrath[59] haben nachgewiesen, dass das Radikal D schon bei Raumtemperatur in grossem Ausmass in Olefin und Br· dissoziiert ist. Z.B. wird cis-Hexen-3 durch einen Unterschuss N-Bromsuccinimid weitgehend in trans-Hexen-3 überführt. Die Addition zweier Bromatome an die Doppelbindung wird also nur bei entsprechend hoher Bromkonzentration eintreten (Gl. 1). Wird die Bromkonzentration niedrig gehalten und der entstehende Bromwasserstoff laufend aus dem Gleichgewicht entfernt, drängt die Allylbromierung (Gl. 2) die Additionsreaktion zurück. Es ist den Autoren gelungen, Cyclohexen mit Brom in

sehr niedriger Konzentration in Allylstellung zu bromieren. Mit höherer Bromkonzentration erfolgt Addition an die Doppelbindung.

Nach Ansicht von J.M.Tedder und B.P.McGrath besteht die Wirkung des N-Bromsuccinimids darin, Brom in sehr geringer Konzentration abzugeben und gleichzeitig den entstehenden Bromwasserstoff abzufangen:

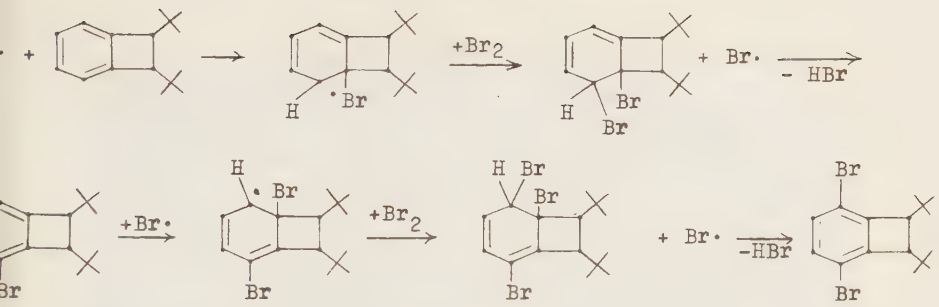


(3)

(4)

Im allgemeinen wird heute die Bromierung mit N-Bromsuccinimid als eine heterogene Reaktion über Succinimidradikale[60] formuliert, die in hohem Mass von sterischen Faktoren abhängig ist. Die lange Dauer der Umsetzung von N-Bromsuccinimid mit 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten weist darauf hin, dass die Reaktion nicht nach diesem Schema verläuft. Ausserdem wäre es dann erstaunlich, dass N-Bromsuccinimid trotz der grossen räumlichen Ausdehnung der beiden wahrscheinlich in trans-Stellung stehenden tert.-Butylgruppen zumindest ein Wasserstoffatom am Vierring des 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutens substituiert. Zutreffender erscheint in diesem Fall die Auffassung von J.M. Tedder und B.P.McGrath.

Auch die Beobachtung, dass 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Brom kernbromiert wird, passt in das neue Schema, wenn man eine radikalische Addition und anschliessende Aromatisierung durch Bromwasserstoffabspaltung annimmt:




e Reaktion setzt schon ohne stärkere Lichteinwirkung ein. Die omwasserstoffentwicklung nimmt aber beim Belichten mit einer rwachen Lampe zu.

D. Bromierung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

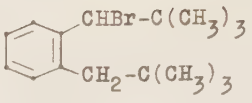
Darstellung von 2-[α-Brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-1-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

Die Bromierung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol rde durch Eintropfen einer Lösung von Brom in Schwefelkohlen-off in eine verdünnte Lösung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-yl]-benzol in Schwefelkohlenstoff vorgenommen. Das Brom, ssen Menge für die Dibromierung berechnet war, wurde nur ur langsam verbraucht. Nach zwei Tagen wurde die Reaktion gebrochen.

Die fraktionierte Destillation des gebildeten bromhaltigen zeigte, dass es aus einer Monobrom- und aus einer Dibrom-rbindung bestand:

1) Die erste Fraktion destillierte bei 103°/0,8 Torr und war eine zersetzliche, sich rasch dunkel färbende Flüssigkeit mit reaktionsfähigem Brom. Die Analyse bestätigte, dass es sich um 2-[α-Brom-β,β,β-trimethyl-

äthyl]-1-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol (I) handelte.



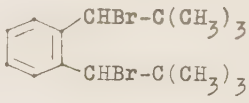
I

Die Verbindung ist wichtig als Vergleichssubstanz für 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten. Ihr IR-Spektrum z.B. zeigt bei 10 μ keine Absorption. Dies ist eine Bestätigung dafür, dass die 10 μ-Bande für die Erkennung eines Cyclobutanrings von Wert ist.

2) Das Destillat der bei 125°/0,6 Torr übergehenden zweiten Fraktion kristallisierte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurde ein reines Produkt gewonnen.

2. Strukturaufklärung von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

Die Analyse und die Mol.-Gewichtsbestimmung der Kristalle aus der zweiten Fraktion der Umsetzung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol mit Brom ergeben die Molekularformel $C_{18}H_{24}Br_2$. Das kernmagnetische Resonanzspektrum (s.S.101) der Verbindung beweist folgende Struktur+):



II

Das IR-Spektrum (Abb.15) hat keine 10 μ-Bande.

---

+) Für die Messungen und die Deutung danke ich Herrn Dr. Suhr, Chemisches Institut der Universität Tübingen.

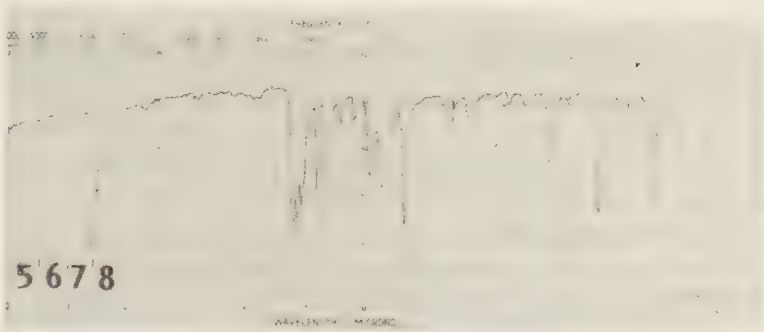



Abbildung 15 IR-Spektrum von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol in KBr. Konzentr. 3,0 mg/300 mg .

3. Versuche der Umsetzung von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol mit Kalium-tert.-butylat und Natriumjodid

Die Substanz wurde deswegen zur Untersuchung ihrer Kernresonanz gegeben, weil sie mit siedender Kalium-tert.-butylatlösung in tert.-Butanol nicht reagiert. Mit äthanolischer Silbernitratlösung wird nur langsam Silberbromid abgeschieden. Auch die Finkelstein-Reaktion (s.S.13) versagte: Mit Natriumjodid in Aceton trat keine Reaktion unter Jodausscheidung ein.

Es war daher nicht möglich, die Dibromverbindung zur Synthese von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutadien und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten zu verwenden.

Dieses Verhalten von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol kann sterische Ursachen haben[61].

## E. Chlorierungsversuche an 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Da es nicht gelungen ist, zwei Bromatome in 1,2-Stellung des 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutens einzuführen, wurde versucht, die Dihalogenierung mit Hilfe der kleineren Chloratome zu erreichen.

Bei sehr langsamem Einleiten eines schwachen Chlorstroms in eine Lösung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten in Tetrachlorkohlenstoff bei Tageslicht und Raumtemperatur entwickelte sich Chlorwasserstoff und es entstand ein zähflüssiges Öl, dessen Destillation zwei Rohfraktionen der Siedeintervalle 110-120°/0,6 Torr und 140-150°/0,6 Torr ergab, die aliphatisch gebundenes Chlor enthielten. Ihre Analyse zeigte, dass die erste Fraktion ein Dichlorid, die höhersiedende Fraktion ein Trichlorid enthielt. Es ist deshalb anzunehmen, dass hier mindestens teilweise Substitution an der tert.-Butylgruppe oder Ringsprengung stattgefunden hat. Die Chlorierungsreaktion und die entstandenen Verbindungen wurden nicht weiter untersucht.

## F. Versuche zur Darstellung von tert.-butyl-substituierten Benzocyclobutadienen

### I. Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

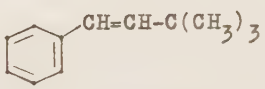
#### 1. Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Äthyldicyclohexylamin

Äthyldicyclohexylamin gehört zur Gruppe der sterisch gehinderten Basen. Das sind starke Basen, die praktisch nicht alkylierbar und daher ideale Reagentien für die Darstellung von Olefinen durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Alkylhalogeniden sind[62]. Reaktionen, die nach $E_2$ verlaufen, brauchen aber wegen der sterischen Hinderung längere Zeit und erhöhte Temperaturen.

Die Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Hilfe von Äthyldicyclohexylamin gelang erst bei relativ hoher Temperatur. Die Lösung des Bromids in der Base musste kurz auf 180-190° erhitzt werden, dann fiel schlagartig das Bromwasserstoffsalz der Base aus. Die Reaktionsmischung wurde dann abgekühlt, mit Toluol versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde an saurem Aluminiumoxyd chromatographiert. Die restliche Base blieb bei Verwendung von Petroläther und Benzol als Eluierungsmittel in der Säule adsorbiert. Eluiert wurde neben Toluol eine halogenfreie farblose Flüssigkeit in sehr schlechter Ausbeute, die sich bei der gaschromatographischen Untersuchung als praktisch rein erwies.

Die gleiche Verbindung wurde in wechselnden, aber immer sehr geringen Ausbeuten auch bei der Umsetzung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat gefunden (s.S.66). Mit Brom reagiert sie unter Bromwasserstoffentwicklung. Ihr Siedepunkt und ihre Retentionszeit im Gaschromatographen liegen nahe bei den entsprechenden Daten von

1-tert.-Butyl-benzocyclobuten. Dem IR-Spektrum lässt sich entnehmen, dass sie eine -C=C-Bindung besitzt. Nach ihrem UV-Spektrum könnte sie ein Styrolderivat sein. Es müsste sich dann um folgendes offenkettiges Isomeres des 1-tert.-Butyl-benzocyclobutens handeln:



I

β-tert.-Butyl-styrol (I) ist aber offenbar bisher nicht bekannt. Das bekannte α-tert.-Butyl-styrol besitzt ein anderes IR-Spektrum als die isolierte Verbindung[63]. Wenn sie die obige Formel hat, kann sie über 1-tert.-Butyl-benzocyclobutadien durch Ringöffnung unter Absättigung mit zwei Wasserstoffen entstanden sein.

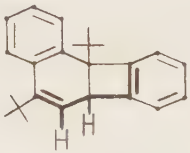
Die Substanz wurde nicht weiter identifiziert und die Versuche mit Äthyldicyclohexylamin wegen der ungünstigen Reaktionsbedingungen nicht fortgesetzt.

2. Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat: Darstellung und Strukturaufklärung eines Dimeren von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutadien

Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol (die Lösungen waren 1,2 - 1,5 n an Alkoholat und enthielten einen Überschuss der Base) spaltet aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten bei 60-70° Bromwasserstoff ab. Die Lösung nimmt dabei eine gelbe Färbung an, die gegen Ende der Reaktion wieder verschwindet. Es dauert sechs bis sieben Stunden, bis die Kaliumbromidabscheidung beendet ist. Die Aufarbeitung führt zu einem gelblichen Harz, aus dem sich bei vermindertem Druck in schlechter Ausbeute die im vorigen Abschnitt beschriebene, nicht identifizierte flüssige Verbindung gewinnen lässt.

In dem zähen Destillationsrückstand bilden sich beim Anreiben mit Methanol farblose Kristalle einer dimeren Form des

1-tert.-Butyl-benzocyclobutadiens. Es handelt sich um ein nach den Arbeiten von M.P.Cava und Mitarb. (s.S.15) zu erwartendes tert.-butyliertes 6a, 10b-Dihydro-benzo[a]biphenylen (II)



II

5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen

Die Reinausbeute beträgt 55 %. Die Verbindung schmilzt bei 96-97° und ist thermisch sehr stabil. Sie kann destilliert werden und bleibt bei tagelangem Erhitzen auf 180-190° unter Stickstoff unverändert.

Schwierigkeiten bei der Strukturermittlung machte zunächst der Nachweis der Doppelbindung. Im IR-Spektrum (Abb.16) tritt die -C=C-Valenzschwingung nicht hervor. Dies ist jedoch bei Olefinen der Konstitution $R_1R_2C=CHR_3$ wegen der geringen Dipolmomentänderung der Bindung bei der Schwingung zu erwarten[64].

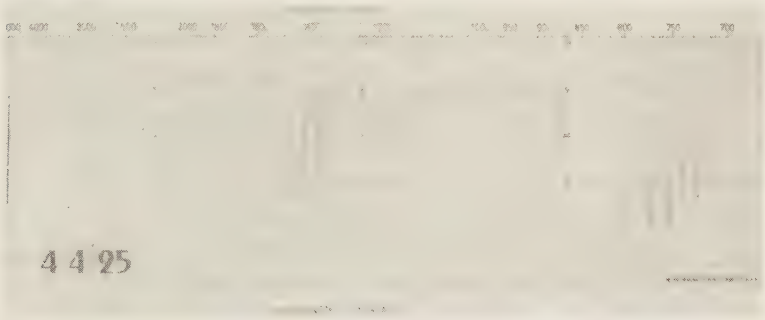
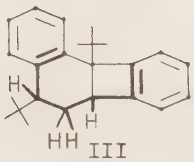



Abbildung 16 IR-Spektrum von 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen in KBr. Konzentr. 1,42 mg/300 mg.

Bromlösung entfärbt die Substanz im Gegensatz zu dem von M.P.Cava und D.R.Napier[17] dargestellten Grundkörper, dem 6a,10b-Dihydro-benzo[a]biphenylen, nicht. Mit Tetranitromethan

tritt jedoch eine rote Farbe auf, Kaliumpermanganatlösung in Eisessig wird sofort entfärbt und mit Osmiumtetroxyd entsteht eine dunkle Fällung. Durch Kaliumpermanganat-Oxydation konnte keine kristallisierte Substanz gefasst werden. Durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Kohle in Methanol entsteht eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung:




III

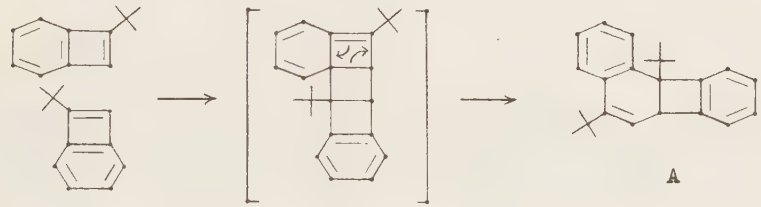
Die Hauptstütze der angegebenen Strukturen bildet die Kernresonanz des Dimeren und seines Hydrierungsproduktes+). Das Dimere hat neben aromatischen Protonen und tert.-Butyl-Wasserstoffen zwei einzelne verschiedene Wasserstoffatome. Die Banden weisen die relativen Intensitäten 7,6:1,1:1,1:18 (theoret. 8:1:1:18) auf. Die beiden einzelnen Wasserstoffe haben chemische Verschiebungen von Protonen der Gruppierungen -CH=C- und =C-CH-C= (die Gruppierungen sind in den Formeln hervorgehoben). Im Kernresonanzspektrum des Hydrierungsproduktes sind die beiden Signale verschwunden und es treten zwei neue Banden im Gebiet der Gruppen =C-CH- und ≡CH auf (s.S. 106).

Der sterische Effekt der einen tert.-Butylgruppe im 1-tert.-Butyl-benzocyclobutadien reicht also nicht aus, um die Dimerisierung zu verhindern. Sie erfolgt auf die gleiche Weise wie die Dimerisierung des Benzocyclobutadiens[17]. Je nach der Lage, in die sich die Moleküle bei der Reaktion drehen, können nun aber vier Isomere entstehen. (Formeln s.S. 69)

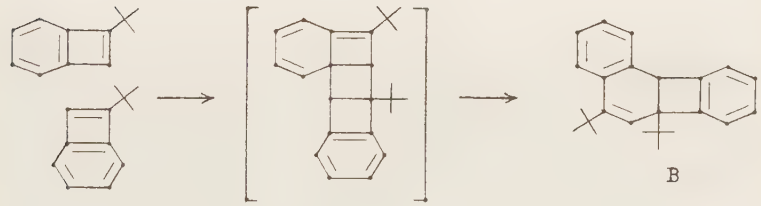
In den Formeln A und B sind die tert.-Butylgruppen im Übergangszustand am weitesten voneinander entfernt. Mit grosser Wahrscheinlichkeit liegt das Isomere A in der dargestellten Verbindung vor. Man kann das aus dem Kernresonanzspektrum

+) Für die Messungen und die Deutung der Spektren danke ich Herrn Dr. Suhr, Chemisches Institut der Universität Tübingen, und Herrn Professor Dr. Brügel, BASF Ludwigshafen.

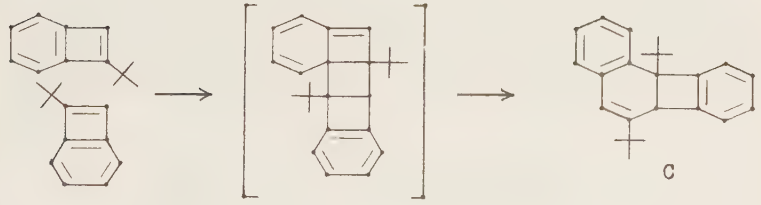
des Dimeren mit 80-90 % Sicherheit und aus dem Kernresonanzspektrum seines Hydrierungsproduktes mit etwa 60 % Sicherheit schliessen.



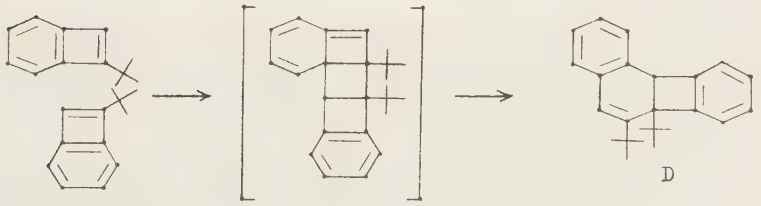
A



B



C



D

3. Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat in Gegenwart von Nickelchlorid

Ein Versuch, bei dem die Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat in Gegenwart eines Überschusses von feingepulvertem wasserfreiem Nickelchlorid vorgenommen wurde, brachte das gleiche Dimere in gleicher Ausbeute. Das Nickelchlorid blieb unverändert.

## II. Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat

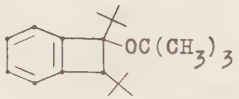
### 1. Darstellung von 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Zur Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat wurden Lösungen des Alkoholats in tert.-Butanol verwendet, die 1,2-1,5 n an Butylat waren und das Reagens im Überschuss enthielten. Die Kaliumbromidabscheidung war erst nach zweitägigem Kochen unter Rückfluss beendet. Das Reaktionsprodukt konnte in einer Ausbeute von 90 % destilliert werden. Es siedete bei 100°/0,6 Torr. Das Destillat war zunächst farblos, färbte sich aber bereits nach einem Tag gelb.

### 2. Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Mol.-Gewichtsbestimmung und Analyse der Verbindung zeigten, dass bei der Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat nicht Dehydrobromierung, sondern Substitution stattfindet. Es entsteht in einer sehr

ungewöhnlichen nucleophilen Austauschreaktion das 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten (IV):




IV

Im IR-Spektrum (Abb.17) findet sich eine Bande bei 9,25 µ, die einer aliphatischen Ätherbande zugeordnet werden kann[65]. Bei 10 µ tritt keine Absorption auf. Eine Mittelbande bei 10,4 µ könnte aber von der Gerüstschwingung des Vierrings herrühren.

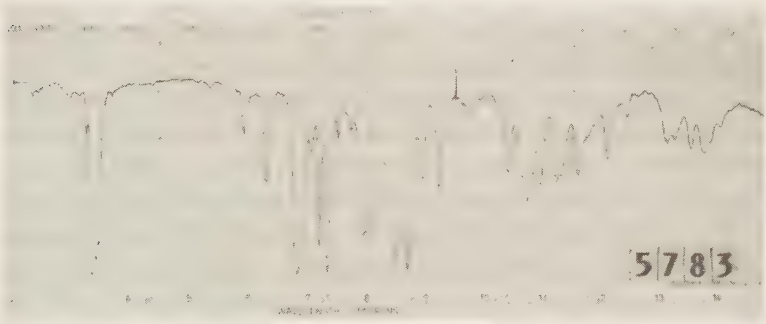



Abbildung 17 IR-Spektrum von 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten im flüssigen Zustand. Schichtdicke: 0,02 mm .

Es wurde nicht untersucht, ob das entstandene 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten sterisch einheitlich ist oder ein Gemisch der cis-trans-Isomeren darstellt.

Da sich bei der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid sehr wahrscheinlich nur eine der stereoisomeren Formen des 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutens bildet, während die Reaktion des Dibromids mit Isopropylmagnesiumchlorid zu cis- und trans-1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten führt, kann man annehmen, dass die cis-Stellung der tert.-Butylgruppen am Vierring erschwert

oder nicht mehr möglich ist und dass es sich bei der isolierten Form des 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutens um die trans-Verbindung handelt.

Wenn das richtig ist, besitzen das 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten und das 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten ebenfalls trans-Konfiguration.

Möglicherweise verläuft die Substitution des Bromatoms in 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten durch einen tert.-Butylatrest über den $S_N1$-Mechanismus. Denn wenn sie nach $S_N2$ erfolgt, müsste der Fall eintreten, dass wegen sterischer Hinderung die Walden-Umkehr unterbleibt[66]. Bei Walden-Umkehr kämen die tert.-Butylgruppen im 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten in cis-Stellung zu stehen.

Dass aus 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten durch Kalium-tert.-butylat im Gegensatz zur Reaktion von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit diesem Reagens nicht Bromwasserstoff abgespalten wird, sondern Substitution eintritt, kann sterische Ursachen haben. Die tert.-Butylgruppen könnten den Angriff der Base auf das tertiäre Wasserstoffatom verhindern. Im x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten steht das Brom nach den bisherigen Versuchsergebnissen in 1-Stellung, der sekundäre Wasserstoff ist daher weniger geschützt.

## G. Zusammenfassung der Ergebnisse

I. Durch Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Grignardverbindungen wurden 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten, 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten, 1-Isopropyl-benzocyclobuten, 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten und 1-Äthyl-benzocyclobuten dargestellt. Die Synthesen von 1,2-Diäthyl-benzocyclobuten und 1,2-Dimethyl-benzocyclobuten gelangen nach diesem Verfahren nicht. Als Vergleichssubstanzen für die tert.-butylierten Benzocyclobutene wurden die offenkettigen Verbindungen 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol aus den Reaktionen von α-Brom-o-xylol und α,α'-Dibrom-o-xylol mit tert.-Butylmagnesiumchlorid gewonnen.

Als Zwischenverbindungen der Wurtz-Fittig-Synthese der Alkyl-benzocyclobutene werden Brom-alkyl-benzocyclobutene vermutet. Es wurden daher Versuche unternommen, die Struktur einer im Reaktionsprodukt der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid vorhandenen Bromverbindung aufzuklären. Eine weitere Untersuchung der Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit magnesiumorganischen Verbindungen könnte einen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Wurtz-Fittig-Reaktion liefern.

II. Die Einwirkung von Brom oder N-Bromsuccinimid auf 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten führte zu einer Mono-bromverbindung. Es handelt sich entweder um 1-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten oder um 2-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten. Die erste Formel ist wahrscheinlicher. Aus der Bromverbindung liess sich der Alkohol 1-tert.-Butyl-benzocyclobutenol-x herstellen.

1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten konnte mit N-Bromsuccinimid am Vierring monobromiert werden. Die Substitution seines zweiten tertiären Wasserstoffatoms durch Brom gelang nicht.

Bei der direkten Einwirkung von Brom auf den flüssigen Kohlenwasserstoff wurde 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

im Benzolkern, sehr wahrscheinlich in 3,6-Stellung, bromiert.

2-[α-Brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-1-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol wurden als Vergleichssubstanzen hergestellt. Versuche, aus der offenkettigen Dibromverbindung das 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutadien und das 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten zu gewinnen, schlugen fehl. 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol wird von Kalium-tert.-butylat nicht angegriffen und mit Natriumjodid in Aceton tritt keine Reaktion unter Jodausscheidung (Finkelstein-Reaktion) ein.

Die vorsichtige Chlorierung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten führte nicht nur zu einer aliphatischen Dichlor-, sondern auch zu einer Trichlorverbindung. Es ist deshalb anzunehmen, dass durch Chlor mindestens teilweise Ringöffnung oder Substitution an den tert.-Butylgruppen erfolgt. Die Chlorverbindungen wurden nicht weiter untersucht.

III. Aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten, das das Brom sehr wahrscheinlich in 1-Stellung enthält, entsteht mit Kalium-tert.-butylat über eine instabile gelbe Lösung ein di-tert.-butyliertes 6a,10b-Dihydro-benzo[a]biphenylen, eine dimere Form des 1-tert.-Butyl-benzocyclobutadiens. Eine Abfangreaktion mit Nickelchlorid liess sich nicht durchführen.

1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten wird durch Kalium-tert.-butylat nicht zum 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutadien dehydrobromiert, sondern überraschenderweise substituiert.

# Experimenteller Teil

## A. Allgemeines

Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Reinststickstoff durchgeführt. Zur Zurückhaltung von Sauerstoff wurde der von F.Meyer und G.Ronge[67] beschriebene Reinigungsturm benutzt.

Die verwendeten Lösungsmittel (Benzol, Petroläther, Äther, Tetrahydrofuran) wurden unter Stickstoff mit Natriumdraht unter Zusatz von Benzophenon bis zur Bildung der blauen Ketylfarbe gekocht und nach dem Abdestillieren in gut verschlossenen Gefässen über Natriumdraht aufbewahrt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Beckman/GC-2 Gerät gemacht. Dabei wurden die von Beckman gelieferten analytischen Kolonnen Nr.70002 und Nr.17449, und die im Institut hergestellte analytische Kolonne AEB1, sowie die im Institut hergestellten präparativen Kolonnen PEB1 und PEB3 benutzt. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet.

Die Retentionszeiten der im Gaschromatographen untersuchten Verbindungen sind in den Tabellen V (S.90) und VI (96) zusammengestellt.

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

## B. Darstellung von 1,2-Dialkyl-benzocyclobutenen

### I. Ausgangsmaterialien

#### 1. Herstellung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten

trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten wurde nach der von C.D.Nenitzescu und Mitarb.[7] verbesserten Finkelstein'schen Vorschrift[12] hergestellt. Die Rohausbeute betrug 50 %. Durch Umkristallisieren aus Äthanol oder Petroläther oder durch Chromatographieren des Rohproduktes gelangt man zu einem jodhaltigen Material mit einem Schmelzpunkt von 46-47°, während die reine Verbindung bei 52,4-52,8° schmilzt[17]. Das reine Produkt konnten M.P.Cava und Mitarb.[17] nur durch wiederholte fraktionierte Destillation und Umkristallisation des Rohproduktes der Finkelstein-Reaktion erhalten. Die Ausbeute betrug dabei 5 %. Die Hauptschwierigkeit der Reinigung besteht in der Abtrennung von trans-1,2-Dijod-benzocyclobuten, das sehr wahrscheinlich Mischkristalle mit dem Dibromid bildet. Später haben M.P.Cava und Mitarb.[68] angegeben, dass man praktisch reines, jodidfreies trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten gewinnen kann, wenn man die Finkelstein-Reaktion in Dimethylformamid durchführt. Beim Nacharbeiten ihrer Vorschrift konnte jedoch kein reines Produkt erhalten werden. Durch Fraktionieren des Rohproduktes der Nenitzescu-Vorschrift über eine Kolonne aus Metallfüllkörpern und anschliessendes Chromatographieren konnte aber die Reinausbeute von 5 % auf 22,5 % gesteigert werden.

Arbeitsvorschrift: 40 g des Rohproduktes werden im Wasserstrahlvakuum in einem Säbelkolben destilliert. Dabei tritt teilweise Zersetzung der Dijodverbindung ein, sodass das Destillat durch Jod dunkelbraun gefärbt ist. Die Fraktion 120-126°/14 Torr wird aufgefangen (etwa 24 g), in Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung geschüttelt. Die Methylenchloridlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel dann im Vakuum

abgezogen. Das erhaltene Produkt hat einen Schmelzpunkt von 47-49°. Es wird nochmals über eine Kolonne mit $V_2A$-Wendeln bei 14 Torr destilliert. Die Fraktion 120-121°/14 Torr schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther 50-70° bei 50-51° (Lit.Schmp. 52,4-52,8°). Ausbeute: 18 g (22,5 % d.Th.). Durch Chromatographieren an neutralem Aluminiumoxyd erhöht sich der Schmelzpunkt auf 51,5-52,5°.

Bei Versuchen mit reinem trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten und einem leichter zugänglichen, noch mit trans-1,2-Dijod-benzocyclobuten verunreinigtem Produkt mit einem Schmelzpunkt von 46-47° zeigte sich, dass die Ausbeuten der Umsetzung mit Grignardverbindungen durch den geringen Gehalt an Jodverbindung nicht merklich geändert werden. Deshalb wurde in der weiteren Untersuchung nur noch ein Ausgangsprodukt dieses Reinheitsgrades verwendet:

Arbeitsvorschrift: Zur Reinigung werden 20 g des aus dicken, kandiszuckerähnlichen gelben bis schwarzen Kristallen bestehenden Rohproduktes an einer Säule von neutralem Aluminiumoxyd (180 g) chromatographiert. Die Lösung des Rohproduktes in einer Mischung von 50 ml Petroläther 50-70° und 5 ml Benzol wird auf die mit Petroläther eingeschlämmte Säule gebracht. Dann wird mit Petroläther eluiert. Die ersten Fraktionen (insgesamt 350 ml) ergeben beim Einengen und Kühlen farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 46-47°, deren Lösungen in Petroläther sich bei Lichteinwirkung violett färben. Ausbeute: 15 g (37,5 % d.Th.).

Durch Weitereluieren lassen sich aus der Säule lange farblose Nadeln gewinnen, bei denen es sich wahrscheinlich um cis-1,2-Dijod-benzocyclobuten[13] handelt.

Nach in gleicher Weise durchgeführter Reinigung fanden M.P.Cava und Mitarb.[17] ebenfalls einen Schmelzpunkt von 46-47°.

## 2. Herstellung der Grignardlösungen

Zur Herstellung der Lösungen der magnesiumorganischen Verbindungen wurde gewöhnliches Grignardmagnesium verwendet.

tert.-Butylmagnesiumchloridlösungen wurden nach der Vorschrift von F.C.Whitmore und D.E.Badertscher[69] hergestellt.

Isopropylmagnesiumchlorid und Isopropylmagnesiumbromid wurden nach den Angaben in „Organic Syntheses" bereitet[70]. Der gleichen Sammlung wurden die Vorschriften für ätherische Lösungen von Äthylmagnesiumbromid[71], Methylmagnesiumjodid[72] und Methylmagnesiumchlorid[73] entnommen.

Di-tert.-butylcadmium wurde nach H.Gilman und J.F.Nelson[74] hergestellt.

Methyllithium wurde nach der Vorschrift von E.Müller und W.Rundel[75] erhalten.

Die Gehaltsbestimmungen der metallorganischen Lösungen wurden titrimetrisch nach der Hydrolyse in Wasser vorgenommen[76].

## II. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

### 1. Darstellung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Zu einer Lösung von 31,4 g (119 mMol) trans-1,2-Dibrombenzocyclobuten in 1500 ml Äther werden bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren 119 ml einer 2,1 n (250 mMol Grignardverbindung) ätherischen Lösung von tert.-Butyl-magnesiumchlorid eingetropft. Dabei fällt nach einiger Zeit Magnesiumhalogenidätherat aus. Nach Beendigung des Eintropfens wird noch eine Stunde weitergerührt. Dann wird auf 0° abgekühlt, überschüssige metallorganische Verbindung mit verd. Schwefelsäure zersetzt und Wasser zugefügt, um die abgeschiedenen Magnesiumsalze zu lösen. Die ätherische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann bei Normaldruck über eine Kolonne so weit wie möglich abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein gelbes Öl, das man am besten bei 1-2 Torr über eine Mikrokolonne mit Metallfüllkörpern fraktioniert.

Als erste Fraktion geht 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten bei 42-43°/0,8 Torr über. Durch eine zweite Destillation über eine Mikrokolonne bei 14 Torr wird die Verbindung in reiner

Form erhalten.
Reinausbeute: 6 g (31,4 % d.Th.). Sdp.$_{0,8}$ 43°; Sdp.$_{14}$ 79°.

4,940 mg Subst.: 16,265 mg $CO_2$; 4,390 mg $H_2O$

$C_{12}H_{16}$ (160,2) Ber. C 89,94 H 10,06
Gef. C 89,88 H 9,95 (161)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
10,3072 g Benzol; 0,1757 g Subst.; $\Delta T = 0,539°$ .

Die zweite Hauptfraktion destillierte in der verwendeten Apparatur bei 65-67°/0,8 Torr und bestand nach ihrem Gaschromatogramm nur zu 80-90 % aus 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten. Ein höherer Reinheitsgrad konnte durch Fraktionieren nur unter sehr grossem Substanzverlust an 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten erzielt werden. Der Hauptpeak der Fraktion 65-67°/0,8 Torr, der die Retentionszeit von 10,6 Minuten bei 190° und 20 psi in der analytischen Kolonne 70002 des Gaschromatographen besitzt, war von einem Peak mit der Retentionszeit 25 Minuten begleitet, der von einer bromhaltigen Substanz stammt. [Diese war Hauptbestandteil der nächsten, zwischen 67-110°/0,8 Torr nahezu kontinuierlich übergehenden Fraktion, die auch noch etwas 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten neben anderen nicht identifizierten Stoffen enthielt (s.S.31).] Ausserdem konnte man aus der Form des Hauptpeaks der Fraktion 65-67°/0,8 Torr - er zeigte eine Schwanzbildung - auf eine weitere allerdings geringe Verunreinigung durch eine zweite Substanz schliessen.

Die Abtrennung der bromhaltigen Verbindung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten gelang auch nicht in den präparativen Kolonnen PEB1 und PEB3 des Gaschromatographen.

Praktisch rein erhält man das 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten, wenn man die Fraktion 65-67°/0,8 Torr durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel in methanolischer Kalilauge dehalogeniert[45] und danach erneut fraktioniert: Der Wasserstoff wird sehr rasch bei Raumtemperatur aufgenommen. Nach beendeter Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert, die methanolische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat

wird der Äther abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit fraktioniert. Die Hauptfraktion siedet bei 65-66°/0,8 Torr. Reinausbeute: 4 g (15,5 % d.Th.). Sdp.$_1$ 66°; Sdp.$_{14}$ 115°.

Im Gaschromatographen zeigt der Peak dieses Produkts häufig noch eine Schulter, woraus man auf eine geringe Verunreinigung schliessen muss. Die Analyse ergab einen um 0,6 % zu niedrigen Kohlenstoffwert. Deshalb wurden für die Analyse und die Mol.-Gewichtsbestimmung Proben von 1 bzw. 2 ml durch die präparativen Kolonnen PEB1 und PEB3 des Gaschromatographen geschickt. In beiden Fällen war die Verbindung danach nach ihren Gaschromatogrammen der analytischen Kolonnen AEB1 und 70002 einheitlich.

4,731 mg Subst.: 15,410 mg $CO_2$; 4,660 mg $H_2O$

$C_{16}H_{24}$ (216,3) Ber. C 88,82 H 11,18

Gef. C 88,90 H 11,03 (210)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):

10,0965 g Benzol; 0,2732 g Subst.; $\triangle T = 0{,}659°$ .

2. Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten: Oxydation zu o-Phthalsäure

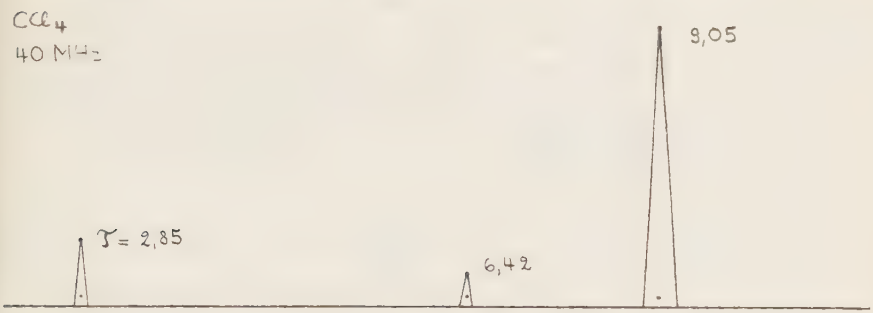
1-tert.-Butyl-benzocyclobuten wird von kochender alkalischer Permanganatlösung nur langsam angegriffen. Da es wasserdampfflüchtig ist, wird die Oxydation am besten im Einschlussrohr vorgenommen.

Nach der Reaktion wurde das Mangandioxyd abfiltriert, die wässrige Lösung angesäuert und eingedampft. Aus dem Salzrückstand wurde Phthalsäureanhydrid in sehr schlechter Ausbeute sublimiert. Schmp. 112° (theoret. 127°). Die Resorcinprobe war positiv.

3. Strukturaufklärung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) Oxydation zu o-Phthalsäure: Die Oxydation wurde nach der oben (s.S.80) bei der Strukturaufklärung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten angegebenen Methode durchgeführt. Die Ausbeute an o-Phthalsäure war schlecht, die Resorcinprobe positiv.

b) Kernresonanzspektrum von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten:




Relative Intensitäten: 4:2:22 (theoret. 4:2:18).

c) Einwirkung von Maleinsäureanhydrid: 1 g 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten wurde in Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit 0,5 g Maleinsäureanhydrid (Überschuss) zwei Tage lang unter Rückfluss gekocht. Es bildete sich dabei kein Niederschlag eines Adduktes.

4. Versuche zur Strukturaufklärung einer bromhaltigen Begleitsubstanz

In der dritten Fraktion 67-110°/0,8 Torr der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid kam als Hauptbestandteil eine bromhaltige Verbindung (Substanz C) vor, deren Abtrennung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten nicht gelungen ist. Es wird vermutet, dass es sich um 3-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten handelt. Folgende Versuche wur-

den unternommen, um ihre Struktur abzuleiten:

a) Mol.-Gewichtsbestimmung und Analyse einer Mischung der Bromverbindung mit 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten: Durch die präparative Gaschromatographie (Kolonne PEB1) wurden die Verbindungen C und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocylobuten nicht getrennt. Es wurden aber Proben erhalten, die nur diese beiden Komponenten enthielten und frei von Verunreinigungen durch höhersiedende Stoffe waren. Von einer solchen, durch präparative Gaschromatographie gereinigten Probe, die nach ihrem analytischen Gaschromatogramm die Bromverbindung C und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten zufällig im Mol-Verhältnis 1:1 enthielt, wurde eine CH-Bestimmung und eine Mol.-Gewichtsbestimmung durchgeführt.

4,997 mg Subst.: 13,595 mg $CO_2$; 3,740 mg $H_2O$

10,806 mg Subst.: 4,490 mg AgBr

$C_{16}H_{24} + C_{12}H_{15}Br$ 1:1 (227,7)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 73,83 | H | 8,63 | Br | 17,54 |
| Gef. | C | 74,24 | H | 8,38 | Br | 17,68 (222) |

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):

11,3982 g Benzol; 0,34804 g Subst.; $\triangle T = 0{,}701^{\circ}$ .

b) Hydrierende Dehalogenierung der dritten Fraktion der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid: Der Gehalt der dritten Fraktion an der Bromverbindung C wurde gaschromatographisch abgeschätzt. Die Hydrierung mit Raney-Nickel in methanolischer Kalilauge wurde in der auf Seite 79 angegebenen Weise vorgenommen. Aus dem Hydrierungsprodukt konnte in geringer Ausbeute 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und eine geringe Menge 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten herausdestilliert werden. Der Rückstand setzte sich aus hochsiedenden Stoffen zusammen. Die Ausbeute an 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten entsprach nicht dem Gehalt der dritten Fraktion an der Bromverbindung C.

c) Umsetzung der dritten Fraktion (aus der Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid) mit tert.-Butylmagnesiumchlorid: Die Umsetzung einer dritten Fraktion, deren Zusammensetzung gaschromatographisch ermittelt worden war, mit tert.-Butylmagnesiumchlorid brachte eine geringe Zunahme des Gehalts an 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten. Die Zunahme wurde gaschromatographisch festgestellt.

## III. Darstellung und Strukturaufklärung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

### 1. Darstellung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

Eine Lösung von 61 g (329 mMol) α-Brom-o-xylol in 250 ml Äther wird sehr langsam und gleichzeitig mit 165 ml einer 2n ätherischen Lösung von tert.-Butylmagnesiumchlorid (330 mMol Grignardverbindung) unter gutem Rühren und Kühlen auf -10° in 300 ml Äther eingetropft. Dabei scheidet sich allmählich ein aus Magnesiumhalogenidätherat bestehender Niederschlag aus. Nach Beendigung des Eintropfens wird die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur drei Stunden weitergerührt. Dann wird die restliche Grignardverbindung mit verd. Schwefelsäure zersetzt und so viel Wasser zugegeben, bis sich die Magnesiumsalze gelöst haben. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird die zurückbleibende Flüssigkeit bei 14 Torr über eine Kolonne destilliert. Die erste Fraktion besteht aus 19,3 g o-Xylol (55,3 % d.Th.). Als zweite Fraktion geht 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol bei 81-82° über.
Reinausbeute: 11,8 g (22 % d.Th.); $Sdp._{14}$ 82°.

4,974 mg Subst.: 16,205 mg $CO_2$; 4,820 mg $H_2O$

4,841 mg Subst.: 15,710 mg $CO_2$; 4,880 mg $H_2O$

$C_{12}H_{18}$ (162,3) Ber. C 88,82 H 11,18

Gef. C 88,93 H 10,85

C 88,54 H 11,28 (167)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):

10,4661 g Benzol; 0,1606 g Subst.; $\triangle T = 0,468^{\circ}$ .

Der Destillationsrückstand erstarrt kristallin. Er besteht aus 2,2'-Dimethyl-dibenzyl.

Führt man die Umsetzung von α-Brom-o-xylol mit tert.-Butylmagnesiumchlorid durch Eintropfen der Grignardlösung in die ätherische Lösung des Bromids bei 34° durch, erhält man 80 % 2,2'-Dimethyl-dibenzyl.

2. Strukturaufklärung von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol: Oxydation zu o-Phthalsäure

Die Oxydation von 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol mit alkalischer Permanganatlösung wurde nach der auf Seite 80 angegebenen Methode vorgenommen. Ausbeute an o-Phthalsäure war schlecht, die Resorcinprobe positiv.

3. Darstellung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

190 ml einer 2,2n ätherischen Lösung von tert.-Butyl-magnesiumchlorid (420 mMol Grignardverbindung) werden mit 610 ml Äther verdünnt und ungefähr gleichzeitig mit 52,8 g (200 mMol) α,α'-Dibrom-o-xylol in 800 ml Äther bei 0° in 1000 ml vorgelegten Äther eingetropft, wobei sich langsam ein Niederschlag von Magnesiumhalogenidätherat bildet. Dabei muss stark gerührt werden. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch drei Stunden lang weitergerührt.

Aufgearbeitet wird nach dem auf Seite 83 beschriebenen Verfahren. Durch fraktionierte Destillation bei 14 Torr über eine Mikrokolonne erhält man neben etwas o-Xylol und 6,5 g (20 % d.Th.) 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol das

1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol als zweite Hauptfraktion bei 111-113°.

Reinausbeute: 4,6 g (10,5 % d.Th.); $Sdp._{14}$ 113° .

5,064 mg Subst.: 16,250 mg $CO_2$; 5,450 mg $H_2O$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{26}$ | (218,4) | Ber. | C 88,00 | H 12,00 | |
| | | Gef. | C 87,74 | H 12,07 | (217) |

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):

11,0812 g Benzol; 0,23362 g Subst.; $\triangle T = 0,497°$ .

4. Strukturaufklärung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol: Oxydation zu o-Phthalsäure

Die Oxydation von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol mit alkalischer Permanganatlösung wurde nach der auf Seite 80 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Ausbeute an o-Phthalsäure war schlecht, die Resorcinprobe positiv.

## IV. Darstellung von 1-Isopropyl-benzocyclobuten und 1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten

Zu 20,95 g (80 mMol) trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten in 1600 ml Äther werden bei 0-5° langsam 35 ml einer 5n ätherischen Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid (175 mMol Grignardverbindung) unter starkem Rühren eingetropft. Dabei bildet sich ein Niederschlag von Magnesiumhalogenidätherat. Danach wird noch eine Stunde lang weiter gerührt. Dann wird auf 0° gekühlt, überschüssige metallorganische Verbindung mit verd. Schwefelsäure zersetzt und Wasser zugefügt, um die abgeschiedenen Magnesiumsalze zu lösen. Die ätherische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann bei Normaldruck über eine Kolonne so weit wie möglich abdestilliert. Die fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes über eine Mikrokolonne bei 14 Torr ergibt als erste Fraktion 1-Isopropyl-benzocyclobuten.

Reinausbeute: 3,8 g (32,4 % d.Th.); $Sdp._{14}$ 74° .

4,710 mg Subst.: 15,555 mg $CO_2$; 4,040 mg $H_2O$

$C_{11}H_{14}$ (146,2) Ber. C 90,34 H 9,66
Gef. C 90,14 H 9,60 (143,8)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
12,098 g Benzol; 0,23625 g Subst.; $\triangle T = 0{,}693^{\circ}$ .

Nach der Abtrennung des 1-Isopropyl-benzocyclobutens wird am besten mit der Ölpumpe weiterdestilliert.

Die nächste Fraktion siedete bei 57-59°/0,8 Torr. Ihr Gaschromatogramm zeigte drei eng beieinanderliegende Hauptpeaks und zwei kleinere Peaks. Da die Fraktion bromhaltig war, wurde sie nach dem auf Seite 79 angegebenen Verfahren hydrierend dehalogeniert und danach erneut fraktioniert. Das Hydrierungsprodukt besass eine Hauptfraktion mit dem Siedebereich 105-107°/14 Torr. In ihrem Gaschromatogramm war der dritte Hauptpeak mit der grössten Retentionszeit verschwunden. Er stammte demnach von einer Bromverbindung, wahrscheinlich von 2-Brom-1-isopropyl-benzocyclobuten. Die beiden anderen grossen Peaks waren noch vorhanden, begleitet von einem kleinen Peak zwischen ihnen, der eine geringe Verunreinigung der Hauptfraktion anzeigte.

Die zweite Hauptfraktion besteht aus cis- und trans-1,2-Diisopropyl-benzocyclobuten. Die Isomeren wurden nicht getrennt. Die geringe Verunreinigung durch eine unbekannte Substanz konnte nicht entfernt werden.

Es wird angenommen, dass der Peak mit der kürzeren Retentionszeit von der trans-Form herrührt. Wenn das der Fall sein sollte, liegen die Isomeren etwa im Verhältnis cis:trans = 1:2 vor. Ausbeute: 1,1 g (8 % d.Th.) cis- und trans-Verbindung zusammen.

4,444 mg Subst.: 14,410 mg $CO_2$; 4,190 mg $H_2O$

$C_{14}H_{20}$ (188,3) Ber. C 89,29 H 10,71
Gef. C 88,49 H 10,55 (186)+)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
10,1088 g Benzol; 0,23055 g Subst.; $\triangle T = 0{,}625^{\circ}$ .

---

+) Der schlechte C-Wert der Analyse rührt von der im Gaschromatographen sichtbaren, nicht abtrennbaren geringfügigen Verunreinigung des Isomerengemisches her.

## V. Darstellung von 1-Äthyl-benzocyclobuten

Man tropft zu der siedenden Lösung von 20,95 g (80 mMol) trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten in 500 ml Äther langsam 100 ml einer 1,6n ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid (160 mMol Grignardverbindung). Danach wird noch zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Ein Niederschlag fällt nicht aus. Aufgearbeitet wird nach der bei den anderen Synthesen mit Grignardverbindungen beschriebenen Methode. Das erhaltene Öl wird über eine Mikrokolonne bei 14 Torr destilliert. Die Fraktion 61,5-62°/14 Torr besteht aus reinem 1-Äthyl-benzocyclobuten.

Reinausbeute: 4,4 g (41,6 % d.Th.); $Sdp._{14}$ 61,5-62°.

4,430 mg Subst.: 14,770 mg $CO_2$; 3,570 mg $H_2O$

$C_{10}H_{12}$ (132,2) Ber. C 90,84 H 9,16
Gef. C 90,96 H 9,02 (132)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
10,761 g Benzol; 0,22933 g Subst.; $\triangle T = 0{,}832°$ .

Der Rest des Reaktionsproduktes siedet bei 120°/14 Torr und kristallisiert beim Animpfen mit trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten.

## VI. Weitere Versuche zur Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit metallorganischen Verbindungen

Genaue Angaben über alle Versuche zur Reaktion von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit metallorganischen Verbindungen und über die beim Variieren der Reaktionsbedingungen erhaltenen Ausbeuten sind in den Tabellen I, II, III und IV (S.42-46) zusammengestellt. Daher werden hier nur die wichtigsten Versuche nochmals beschrieben.

1. Zusatz von Magnesiumbromid-Triätherat zur Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid

Magnesiumbromid-Triätherat wurde nach der Vorschrift im „Handbuch der Präparativen und Anorganischen Chemie" von G.Brauer hergestellt[77].

Zu einer Lösung von 5,24 g (20 mMol) trans-1,2-Dibrombenzocyclobuten in 250 ml Äther wurden 18,3 g (45 mMol) $MgBr_2$-Triätherat gegeben. Es löste sich dabei nicht vollständig auf. Unter starkem Rühren wurden dann 20 ml einer 2n Grignardlösung aus tert.-Butylchlorid (40 mMol tert.-Butylmagnesiumchlorid) bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Aufgearbeitet wurde, nachdem noch eine Stunde weitergerührt worden war, nach der bei den Synthesen mit metallorganischen Verbindungen angegebenen Methode. Die Destillation des isolierten Produktes zeigte, dass keine Reaktion zwischen Dibrombenzocyclobuten und der Grignardverbindung eingetreten war. Es siedete bei 121°/14 Torr und sein Schmelzpunkt lag bei 49-50° (Lit.Schmp. von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten: 52,4-52,8°). Die Mischschmelzprobe mit Ausgangsprodukt zeigte keine Depression.

2. Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit Di-tert.-butylcadmium

40 ml einer 1,4n ätherischen Lösung von tert.-Butylmagnesiumchlorid (56 mMol Grignardverbindung) wurden zu 250 ml Äther gegeben und die Lösung auf -40° gekühlt. Unter starkem Rühren wurden dann nach und nach 11 g (60 mMol) feingepulvertes wasserfreies Cadmiumchlorid zugefügt. Danach wurde noch eine halbe Stunde gerührt und dann eine Lösung von 5,24 g (20 mMol) trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten in 20 ml Äther zugetropft. Im Verlauf von zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Bei dieser Temperatur zersetzte sich die überschüssige cadmiumorganische Verbindung langsam unter Cadmiumausscheidung[74]. Zur Aufarbeitung wurde die bei den anderen Umsetzungen mit metallorganischen Verbin-

dungen angegebene Methode benutzt. Die anschliessende fraktionierte Destillation ergab 62 % 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und nur wenige Tropfen 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten.

3. Versuche zur Darstellung von 1-Methyl- und 1,2-Dimethyl-benzocyclobuten

a) Versuch mit Methylmagnesiumjodid: Zu 10,48 g (40 mMol) trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten in 100 ml Äther wurden unter Rühren 200 ml einer 0,4n Grignardlösung aus Methyljodid (80 mMol Methylmagnesiumjodid) zugetropft. Danach wurde zwei Stunden lang gekocht. Beim Aufarbeiten wurde das Ausgangsprodukt quantitativ wiedergewonnen.

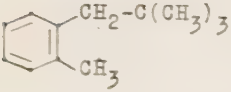
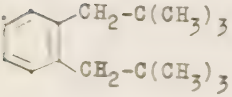
b) Versuch mit Methylmagnesiumchlorid: Da Methylmagnesiumchlorid in Äther schlecht löslich ist, wurde eine Lösung von 10,48 g (40 mMol) trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten in 50 ml Äther in die stark gerührte Suspension der metallorganischen Verbindung in 200 ml Äther eingetropft. Die Grignardverbindung lag im Überschuss vor. Danach wurde sechs Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Die Destillation des Reaktionsproduktes brachte nur wenige Tropfen eines flüssigen Kohlenwasserstoffs. Der Rest des isolierten Produkts siedete bei 119°/14 Torr und bestand aus Ausgangsmaterial.

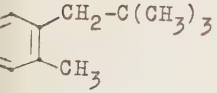
c) Versuch mit Methyllithium: Zu einer Lösung von 10,48 g (40 mMol) trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten in 200 ml Äther wurden 70 ml einer 1,14n ätherischen Lösung von Methyllithium (80 mMol metallorganische Verbindung) sehr langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Das Methyllithium wurde dabei quantitativ verbraucht. Die Umsetzung führte aber nur zu amorphem, polymerem Material, das von 130-150° unter Zersetzung schmolz.

VII.

Tabelle V

Retentionszeiten der dargestellten 1-Alkyl- und 1,2-Dialkyl-benzocyclobutene und der offenkettigen Verbindungen 1-Methyl-2-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol im Gaschromatographen

| Substanz | Kolonne | Temp. °C | Druck in psi | Retentionszeit in Min. |
|---|---|---|---|---|
| | 70002: 1,8 m; Carbowax 1000 | 190 | 20 | 10,6 |
| | AEB1: 2,4 m; Celite 545 + 40% Carbowax + 4 % $AgNO_3$ | 160 | 60 | 10,3 |
| | 70002 | 190 | 20 | 6,0 |
| | 17449: 6 Sil 550, 1,8 m | 190 | 20 | 10,6 |
| cis,trans | 70002 | 190 | 20 | 13,0<br>9,7 |
| | 70002 | 190 | 20 | 5,4 |
| | 70002 | 190 | 20 | 5,2 |
|  | 70002 | 190<br>160 | 20<br>10 | 5,7<br>25,0 |
| | AEB1 | 190<br>160 | 20<br>30 | 7,8<br>15,6 |
|  | 70002 | 190 | 20 | 9,0 |

| ubstanz | Kolonne | Temp. °C | Druck in psi | Retentionszeit in Min. |
|---|---|---|---|---|
| | PEB3: 2,56 m; Ø 20/18 mm Carbowax | 160 | 30/40 | etwa 185 |
| | PEB1: 2,56 m; Ø 20/18 mm Silikonöl | 160 | 30/60 | etwa 380 |
| | PEB3 | 190 | 30 | etwa 81 |
|  | PEB1 | 160 | 20/30 | etwa 230 |

## C. Bromierung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten und 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

### I. Darstellung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten und Versuche zur Strukturaufklärung

#### 1. Darstellung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) durch Umsetzung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten mit Brom: Eine Lösung von 1,76 ml (33,9 mMol) Brom in 30 ml Schwefelkohlenstoff wird nach Massgabe der Entfärbung in eine Lösung von 5,4 g (33,7 mMol) 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten in 250 ml Schwefelkohlenstoff eingetropft, der man 5 g Calciumcarbonat und einige ml Wasser zufügt. Im hellen Tageslicht wird das Brom rasch aufgenommen. Gegen Ende des Zutropfens wird das Reaktionsgemisch erwärmt. Dann wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine gelbe Flüssigkeit zurück. Diese wird bei 1 Torr über eine Mikrokolonne destilliert. Reinausbeute: 7,1 g (88 % d.Th.); $Sdp._1$ 84-85°; $Sdp._{15}$ 120°.

5,133 mg Subst.: 11,340 mg $CO_2$; 2,850 mg $H_2O$

10,878 mg Subst.: 8,400 mg AgBr

$C_{12}H_{15}Br$ (239,1) Ber. C 60,25 H 6,28 Br 33,44
Gef. C 60,31 H 6,22 Br 32,86

(229)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
10,1498 g Benzol; 0,1457 g Subst.; $\triangle T = 0{,}320°$ .

b) durch Umsetzung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten mit N-Bromsuccinimid: Zu der Lösung von 6,25 g (39 mMol) 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 8 g (45 mMol) N-Bromsuccinimid, die mit 0,8 g Benzoylperoxyd leicht verrieben worden sind, gegeben und die Mischung

dann rasch bis zum Sieden erhitzt. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach einer halben Stunde beendet. Nach dem Abkühlen wird mit Petroläther 50-70° versetzt, um die geringe Menge Succinimid, die sich im Tetrachlorkohlenstoff gelöst hat, auszufällen. Dann wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Durch Destillation des zurückbleibenden Öls bei 0,8-1 Torr gewinnt man 8,2 g (87,7 % d.Th.) x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten.

5,027 mg Subst.: 11,040 mg $CO_2$; 2,890 mg $H_2O$

7,809 mg Subst.: 6,230 mg AgBr

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{15}Br$ | (239,1) | Ber. | C | 60,25 | H | 6,28 | Br 33,44 |
| | | Gef. | C | 59,94 | H | 6,43 | Br 33,96 |

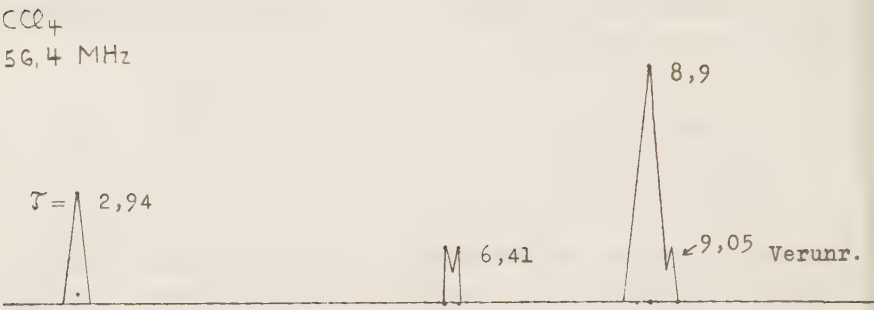
Bei längerem Stehen am Licht zersetzt sich die Verbindung unter Braunfärbung und es scheiden sich farblose Nädelchen aus der Flüssigkeit ab.

2. Versuche zur Strukturaufklärung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) Hydrierende Dehalogenierung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten: 3 g (12,5 mMol) x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten wurden zu einem Gemisch aus 2,5 g Raney-Nickel, 50 ml Methanol und der äquiv. Menge Kaliumhydroxyd gegeben und bei Raumtemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte rasch und entsprach dem für die Reaktion berechneten Volumen. Der Katalysator wurde dann abfiltriert und das Reaktionsgemisch nach Zugabe von 50 ml Wasser ausgeäthert. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Vom Rückstand, einem zähflüssigen Öl, liess sich durch Fraktionieren bei 1 Torr über eine Mikrokolonne eine kleine Menge 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten abtrennen. Seine Identität mit authentischem Material wurde durch das IR-Spektrum und durch eine Mischprobe im Gaschromatographen nachgewiesen. Reinausbeute: 0,38 g (19 % d.Th.). Der Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes

war ein nichtdestillierbares, hochviskoses Öl. Es war bromfrei und bestand wahrscheinlich aus polymeren Verbindungen[18].

b) Kernresonanzspektrum von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten:




Relative Intensitäten: 4:2:9 (theoret. 4:2:9)

Das fünfte Signal rührt von einer Verunreinigung der Bromverbindung her. Bei einigen Messungen trat es mit relativen Intensitäten 1-2 auf. Im Spektrum einer aus gaschromatographisch reinem 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten hergestellten, mehrmals destillierten Probe von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten ging die Intensität dieses Signals stark zurück. Die geringe Verunreinigung tritt im Gaschromatogramm der Bromverbindung nicht in Erscheinung.

3. Umsetzungen von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) mit Kaliumacetat: 0,55 g (2,3 mMol) x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten und 1,5 g (Überschuss) Kaliumacetat wurden in 10 ml Äthanol kurze Zeit gekocht. Dann wurde Wasser zugegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des getrockneten Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl zurück, dessen IR-Spektrum darauf hinweist, dass es sich um einen Ester handelt. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

b) mit Silberoxyd: Darstellung von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutenol-x: 7,17 g (30 mMol) x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten in 60 ml Benzol werden mit 5 g Silberoxyd und etwas Wasser einen Tag lang geschüttelt. Das Gemisch wird dann mit 200 ml Äther (in mehreren Portionen) extrahiert, die organische Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine bromfreie Flüssigkeit, die über eine Mikrokolonne destilliert wird.
Reinausbeute: 4,6 g (87 % d.Th.); Sdp.$_{0,6}$ 59°.

4,978 mg Subst.: 14,910 mg $CO_2$; 4,100 mg $H_2O$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{16}O$ | (176,3) | Ber. | C | 81,77 | H | 9,16 | O 9,07 |
| | | Gef. | C | 81,74 | H | 9,22 | O - |

Der Alkohol wird von Chromtrioxyd in Tetrachlorkohlenstoff nicht oxydiert[55]. Demnach könnte es sich um einen tertiären Alkohol handeln.

c) mit tert.-Butylmagnesiumchlorid: 10 ml einer 2n ätherischen Grignardlösung aus tert.-Butylchlorid (20 mMol Grignardverbindung) wurden sehr langsam zu einer Lösung von 4,78 g (20 mMol) x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten in 500 ml Äther eingetropft. Dabei fiel Magnesiumhalogenidätherat aus. Nach beendigtem Eintropfen wurde noch eine Stunde gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung nach dem bei den anderen Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen angewandten Verfahren aufgearbeitet.

Nach dem Abziehen des Äthers blieb ein zähflüssiges Produkt zurück, von dem bei vermindertem Druck nur ein Bruchteil abdestilliert werden konnte. Der Rest bestand wohl aus polymeren Stoffen. Die erste Fraktion des Destillats bestand aus 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten. Dies bewies eine Mischprobe mit der authentischen Verbindung im Gaschromatographen und das IR-Spektrum. Reinausbeute an 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten: 15 % . Die zweite Fraktion 62°/0,6 Torr (0,? g) zeigte im Gaschromatogramm 2 Peaks, deren Retentionszeiten grösser waren als die Retentionszeit von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten (gewonnen aus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid). An der Stelle, an der der Peak

von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten auftritt, fand sich nur die Andeutung einer Bande. Daneben war noch ein schwacher Peak, der eine Verunreinigung durch 1-tert.-Butyl-benzocyclobuten erkennen liess.

Dann stieg der Siedepunkt auf 70°/0,6 Torr. Dieser Anteil des Destillats (0,3 g) hatte bei der gaschromatographischen Untersuchung wieder die beiden Peaks mit grösseren Retentionszeiten als 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten, nur der Gehalt an der Substanz mit der grössten Retentionszeit hatte stark zugenommen. Die beiden Verbindungen wurden nicht identifiziert.

4. Tabelle VI: Die Retentionszeiten von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten, von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutenol-x und von der Bromsubstanz (Verbindung C) aus der Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-benzocyclobuten mit tert.-Butylmagnesiumchlorid im Gaschromatographen.

| Substanz | Kolonne | Temp. °C | Druck in psi | Retentionszeit in Min. |
|---|---|---|---|---|
| | 70002: 1,8 m; Carbowax 1000 | 190 | 20 | 10,5 |
| Verbindung C | 70002 | 190 | 20 | 25,0 |
| | 70002 | 190 | 20 | 4,8 |

## II. Bromierung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

### 1. Darstellung von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Zu 2,16 g (10 mMol) 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten wurden nach und nach, damit keine zu starke Erwärmung eintrat, 1,3 ml (25 mMol) Brom gegeben. Dabei wurde mit einer 25W-Lampe belichtet und stark gerührt, sodass sich die Flüssigkeit in dünner Schicht auf der Innenfläche des Kölbchens verteilte und wirksamer dem Licht ausgesetzt war. Die Bromwasserstoffabspaltung begann schon bei schlechtem Licht, verstärkte sich aber beim Belichten. Gegen das Ende der Reaktion wurde die Masse immer zähflüssiger und erstarrte schliesslich zu einem Kristallbrei. Die Kristalle wurden durch Abpressen auf einem Tonteller von anhaftendem Öl und durch Waschen mit Methanol von Bromresten befreit. Die so erhaltenen farblosen Nadeln wurden aus Methanol umkristallisiert.
Reinausbeute: 3 g (80 % d.Th.); Schmp. 90-91°.

4,645 mg Subst.: 8,810 mg $CO_2$; 2,520 mg $H_2O$

9,243 mg Subst.: 9,140 mg AgBr

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{22}Br_2$ (374,2) | Ber. | C | 51,37 | H | 5,92 | Br | 42,72 |
| | Gef. | C | 51,77 | H | 6,07 | Br | 42,09 |
| | | | | | | | (354,4) |

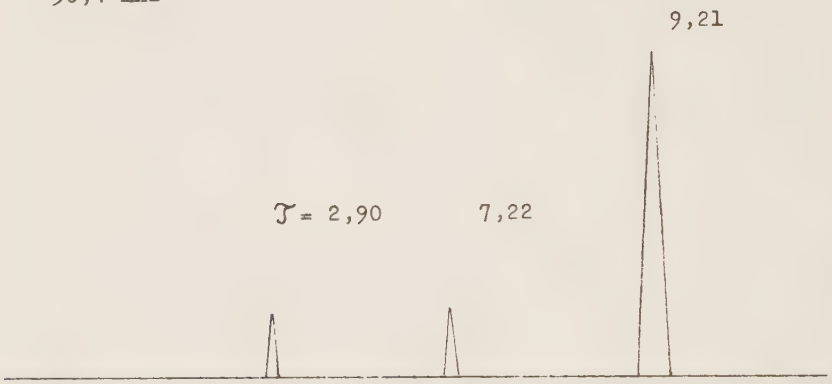
Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
8,59195 g Benzol; 0,13015 g Subst.: $\Delta T = 0,218^{\circ}$ .

### 2. Strukturaufklärung von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

a) Hydrierende Dehalogenierung: Die Reaktion wurde nach der auf Seite 93 beschriebenen Methode durchgeführt. Das Reaktionsgemisch musste hier aber während der Hydrierung auf 50° erwärmt werden. 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten wurde in 90 % Ausbeute wiedergewonnen und durch sein IR-Spektrum identifiziert.

b) Kernresonanzspektrum von 3,6-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

$CCl_4$
56,4 MHz




Relative Intensitäten: 2:2:14-18 (theoret. 2:2:18).

3. Darstellung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

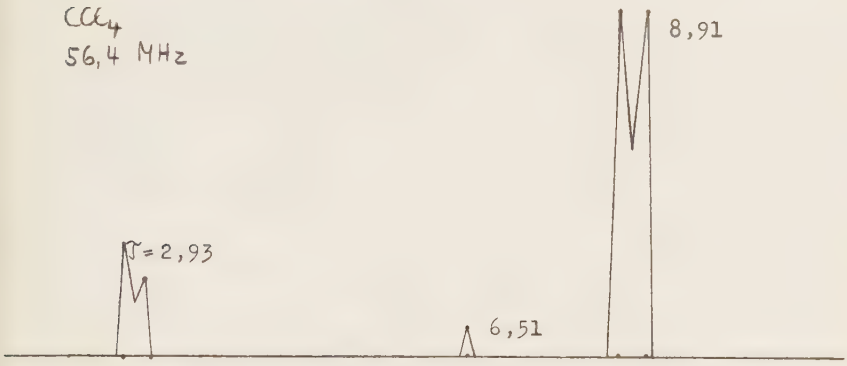
3,5 g (19,6 mMol) N-Bromsuccinimid werden mit 0,3 g Dibenzoyl-peroxyd leicht verrieben. Diese Mischung wird zu einer Lösung von 3,03 g (14 mMol) 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben und solange unter Rückfluss gekocht, bis sich der N-Bromsuccinimid vollständig in Succinimid umgewandelt hat (8-15 Stunden). Die Lösung nimmt während der Reaktion schwache Bromfarbe an. Succinimid entsteht allmählich. Nach Beendigung der Umsetzung wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende braune Öl wird mit Petroläther 50-70° aufgenommen, wobei noch etwas Succinimid ausfällt. Deshalb wird nochmals filtriert und dann der Petroläther bei vermindertem Druck entfernt. Als Rückstand bleibt ein Öl, von dem etwa die Hälfte bei 90-91°/0,6 Torr destilliert. Das Destillat besteht aus 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten. Reinausbeute: 1,9 g (46 % d.Th.); $Sdp._{0,6}$ 90-91°.

4,738 mg Subst.: 11,135 mg $CO_2$; 3,230 mg $H_2O$

9,708 mg Subst.: 6,210 mg AgBr

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{23}Br$ (295,3) | Ber. | C | 65,08 | H | 7,86 | Br | 27,06 |
| | Gef. | C | 64,18 | H | 7,63 | Br | 27,22 |

4. Strukturaufklärung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten: Kernresonanzspektrum




Relative Intensitäten: 4:1:18 (theoret. 4:1:18)

5. Versuche zur Darstellung von 1,2-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit der für Dibromierung berechneten Menge N-Bromsuccinimid und der Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit N-Bromsuccinimid bestanden in der Hauptsache aus der Monobromverbindung. Ausser ihr wurde durch Destillation in geringen Ausbeuten ein zähflüssiges gelbes Öl isoliert, das aus 1,2-Dibrom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten bestehen könnte. Eine Strukturermittlung konnte wegen der schwierigen Reinigung der Substanz noch nicht vorgenommen werden.

D. Bromierung von 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

1. Darstellung von 2-[α-Brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-1-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol und 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol

Zu 4,36 g (20 mMol) 1,2-Bis-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol, die in 150 ml Schwefelkohlenstoff gelöst waren, wurde eine Lösung von 2,04 ml (40 mMol) Brom in etwas Schwefelkohlenstoff getropft. Dabei wurde mit einer 25W-Lampe belichtet. Das Brom wurde sehr langsam aufgenommen, deshalb wurde die Reaktion nach zwei Tagen abgebrochen. Reaktionsprodukt war ein gelbes Öl, das durch fraktionierte Destillation in zwei Komponenten aufgetrennt wurde.

Die erste Fraktion bestand aus 2-[α-Brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-1-[β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol.

Ausbeute: 1,8 g (30 % d.Th.); Sdp.$_{0,8}$ 103° .

4,729 mg Subst.: 10,970 mg $CO_2$; 3,320 mg $H_2O$

9,500 mg Subst.: 6,080 mg AgBr

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{25}Br$ (297,3) | Ber. | C | 64,64 | H | 8,47 | Br 26,88 |
| | Gef. | C | 63,27 | H | 7,86 | Br 27,23 +) |

Als zweite Fraktion destillierte 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol bei 125°/0,8 Torr. Es trat dabei aber teilweise Zersetzung ein, sodass es besser ist, den Destillationsrückstand der Monobromverbindung in wenig Chloroform zu lösen und mit Tierkohle aufzukochen. Das Filtrat wird eingedampft und der kristalline Rückstand dreimal aus Methanol umkristallisiert.

Reinausbeute: 3,2 g (42,6 % d.Th.); Schmp. 104-105°.

---

+) Die schlechten Analysenwerte rühren von der Zersetzlichkeit der Substanz und der schwierigen Abtrennung von der Dibromverbindung her.

5,000 mg Subst.: 9,340 mg $CO_2$; 2,910 mg $H_2O$

9,928 mg Subst.: 9,920 mg AgBr

$C_{16}H_{24}Br_2$ (376,2) Ber. C 51,08 H 6,43 Br 42,49
Gef. C 50,97 H 6,51 Br 42,53
(361)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
11,375 g Benzol; 0,14673 g Subst.; $\Delta T = 0,184^{\circ}$ .

2. Strukturaufklärung von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol: Kernresonanzspektrum

Relative Intensitäten: 4:2,35:17,85 (theoret. 4:2:18)

3. Versuche der Umsetzung von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol mit Kalium-tert.-butylat und Natriumjodid

a) mit Kalium-tert.-butylat: 0,35 g 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol wurden drei Tage lang in 10 ml einer 1,2n Kalium-tert.-butylatlösung in tert.-Butanol unter Rückfluss gekocht. Es trat keine Kaliumbromidabscheidung ein und das Ausgangsprodukt konnte quantitativ wiedergewonnen werden.

b) mit Natriumjodid in Aceton: Beim Kochen von 1,2-Bis-[α-brom-β,β,β-trimethyl-äthyl]-benzol in Aceton mit einem Überschuss Natriumjodid trat keine Jodausscheidung ein. Der Ansatz wurde daraufhin nicht aufgearbeitet.

## E. Chlorierungsversuche an 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten

1,5 g 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobuten wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Tageslicht und Raumtemperatur ein schwacher Chlorstrom eingeleitet. Dabei entwickelte sich Chlorwasserstoff. Als die Chlorwasserstoffentwicklung schwächer zu werden schien, wurde die Umsetzung abgebrochen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels blieb ein farbloses zähes Öl zurück, das bei 0,6 Torr destilliert wurde. Dabei wurden zwei Rohfraktionen erhalten, zähflüssige Öle, die zur Bestimmung ihres Chlorgehaltes analysiert wurden.

1. Fraktion: 110-120°/0,6 Torr

5,215 mg Subst.: 12,290 mg $CO_2$; 3,370 mg $H_2O$

9,439 mg Subst.: 9,490 mg AgCl

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{22}Cl_2$ | (285,3) | Ber. | C | 67,39 | H | 7,75 | Cl 24,86 |
| | | Gef. | C | 64,33 | H | 7,23 | Cl 24,85 |

2. Fraktion: 140-150°/0,6 Torr

5,085 mg Subst.: 10,520 mg $CO_2$; 2,930 mg $H_2O$

7,483 mg Subst.: 10,700 mg AgCl

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{21}Cl_3$ | (319,7) | Ber. | C | 60,10 | H | 6,63 | Cl 33,27 |
| | | Gef. | C | 56,44 | H | 6,45 | Cl 35,34 |

Nach diesen Ergebnissen wurden die Reaktion und die entstandenen Chlorverbindungen nicht weiter untersucht.

## F. Versuche zur Darstellung tert.-butylierter Benzocyclobutadiene

### I. Bromwasserstoffabspaltung aus x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten

#### 1. mit Äthyldicyclohexylamin

Äthyldicyclohexylamin wurde nach der Vorschrift von S.Hünig und M.Kiessel[62] hergestellt.

Eine Lösung von 1,9 g (8 mMol) x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten in 3,6 g (Überschuss) Äthyldicyclohexylamin wurde unter Stickstoff auf 180-190° erhitzt. Nach einer halben Stunde erfolgte plötzlich die Abscheidung des Hydrobromids der Base. Jetzt wurde rasch abgekühlt, das Reaktionsgemisch mit Toluol aufgenommen und abfiltriert. 1,8 g Salz waren entstanden (78 % d.Th.). Das Filtrat wurde mit Petroläther versetzt, wobei in geringer Menge gelbe klebrige Flocken ausfielen. Sie wurden abfiltriert und das Filtrat an saurem Aluminiumoxyd chromatographiert: Das Filtrat wurde auf die mit Petroläther 50-70° eingeschlämmte Säule gegeben und dann wurde mit Petroläther eluiert. Damit wurde zunächst das Toluol aus der Säule entfernt. Danach wurde das Chromatogramm mit Benzol als Eluierungsmittel weiterentwickelt und eine halogenfreie Flüssigkeit als nächste Fraktion erhalten, die sich im Gaschromatographen als praktisch rein erwies. Reinausbeute: 0,3 g. Die Weitereluierung mit Benzol brachte ein braunes Harz.

Die Flüssigkeit wurde nicht identifiziert. Sie ist identisch mit einer Substanz, die bei der Umsetzung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat in geringer Menge entsteht. (s. S.104). Es könnte sich um β-tert.-Butyl-styrol handeln (s. S.66).

2. mit Kalium-tert.-butylat: Darstellung von 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen, einem Dimeren von 1-tert.-Butyl-benzocyclobutadien

7,17 g (30 mMol) x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten werden in 50 ml einer 1,2-1,5n Kalium-tert.-butylatlösung in tert.-Butanol (60-80 mMol tert.-Butylat) acht Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Zu Beginn der Reaktion färbt sich die Lösung gelb, dann fällt Kaliumbromid aus und die Farbe verschwindet langsam wieder. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt und mit Petroläther 50-70° ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Als Rückstand bleibt ein Öl, von dem sich eine geringe Menge einer flüssigen Verbindung durch Destillation abtrennen lässt. (Sie befindet sich in der Fraktion 40-60°/0,8 Torr. Ihre Identität mit der Substanz aus der Umsetzung von x-Brom-1-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Äthyldicyclohexylamin wurde durch die Gaschromatographie und durch das IR-Spektrum bewiesen.)

Nach der Entfernung dieser flüssigen Substanz kristallisiert der Rest des Öls beim Behandeln mit Methanol. Die noch schmierigen Kristalle von 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen werden auf einem Tonteller abgepresst, dann in Petroläther 50-70° gelöst und die Lösung durch eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd mit Petroläther als Eluierungsmittel geschickt. Das Eluat wird im Vakuum eingeengt und auf -40° gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.

Reinausbeute: 2,6 g (55 % d.Th.); Schmp. 96-97° .

4,862 mg Subst.: 16,190 mg $CO_2$; 3,880 mg $H_2O$

$C_{24}H_{28}$ (316,5) Ber. C 91,08 H 8,92

Gef. C 90,89 H 8,92 (311)

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):

11,2839 g Benzol; 0,09557 g Subst.; $\triangle T = 0,139^{\circ}$ .

Die Verbindung ist bis 200° völlig beständig und kann destilliert werden. Sie reagiert mit Kaliumpermanganatlösung in Eisessig, Tetranitromethan und Osmiumtetroxyd, jedoch nicht

mit Brom in Chloroform.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig verläuft wie eine Titration. Das als Reaktionsprodukt erhaltene zähe Öl konnte nicht kristallisiert werden.

Durch Hydrierung mit Palladium-Kohle als Katalysator nimmt 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen bei Raumtemperatur leicht zwei Wasserstoffatome auf (Versuchsbeschreibung s.u.).

3. Strukturaufklärung von 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen

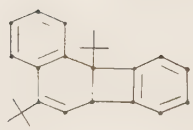
a) Hydrierung: Darstellung von 5,10b-Di-tert.-butyl-5,6,6a,10b-tetrahydro-benzo[a]biphenylen: 1 g (3,1 mMol) 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen wird in Methanol mit Palladium-Kohle als Katalysator bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert. Die berechnete Menge Wasserstoff wird rasch aufgenommen. Nach der Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert, Wasser zugefügt und die Emulsion ausgeäthert. Die ätherische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der kristalline Rückstand wird mit Petroläther 50-70° aufgenommen und durch eine kleine Säule aus neutralem Aluminiumoxyd mit Petroläther als Eluierungsmittel geschickt. Das Eluat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und die zurückbleibenden farblosen Kristalle aus Methanol umkristallisiert.
Reinausbeute: 0,93 g (92 % d.Th.); Schmp. 121-123° .

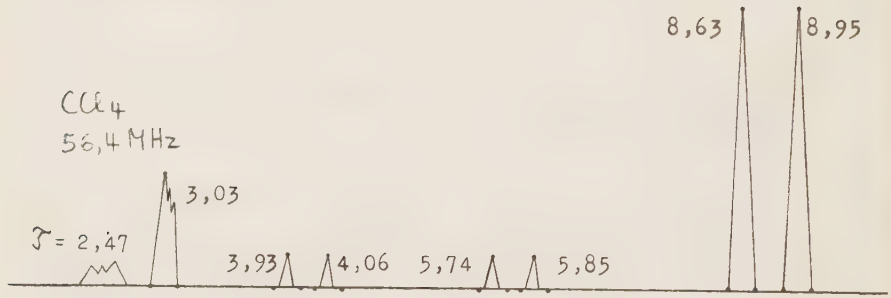
5,086 mg Subst.: 16,845 mg $CO_2$; 4,320 mg $H_2O$

$C_{24}H_{30}$ (318,7) Ber. C 90,36 H 9,64
Gef. C 90,35 H 9,51 (309)

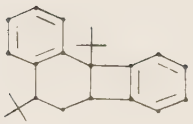
Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
11,3754 g Benzol; 0,10769 g Subst.; $\triangle T = 0,156°$ .

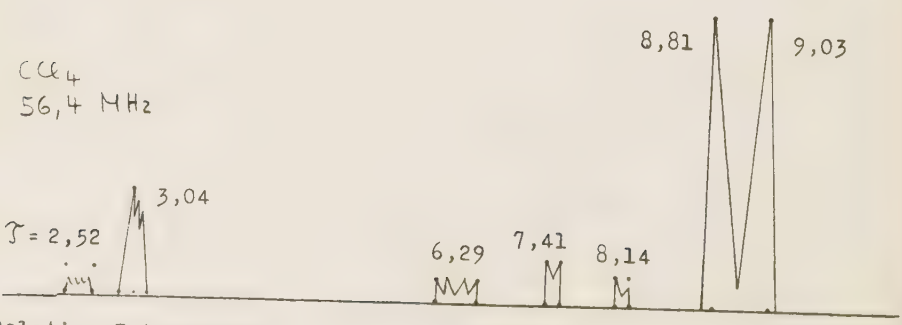
b) Kernresonanzspektren von 5,10b-Di-tert.-butyl-dihydro-benzo[a]biphenylen und seinem Hydrierungsprodukt






Relative Intensitäten: 7,6 : 1,1 : 1,1 : 18
8 : 1,1 : 1,1 : 16 (theoret. 8:1:1:18)






Relative Intensitäten: 8 : 1,1 : 1,2 : 11
11 : 1,8 : 1,8 : 18 (theoret. 8:2:2:18)

II. Umsetzung von 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten mit Kalium-tert.-butylat: Darstellung von 1-tert.-Butyloxy-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten

1,2 g (4,1 mMol) 1-Brom-1,2-di-tert.-butyl-benzocyclobuten werden mit 10 ml einer 1,1n (11 mMol) Kalium-tert.-butylatlösung in tert.-Butanol umgesetzt. Bei 80° beginnt die Kaliumbromidabscheidung. Nach zweitägigem Kochen ist das Reaktionsprodukt bromfrei. Die Mischung wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Dabei bleibt ein gelbes Öl zurück, das bei vermindertem Druck destilliert wird. Das Destillat ist zunächst farblos, wird aber schon nach einem Tag gelb.
Reinausbeute: 1 g (91 % d.Th.); $Sdp._{0,6}$ etwa 100°.

3,739 mg Subst.: 11,400 mg $CO_2$; 3,600 mg $H_2O$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{32}O$ (288,5) | Ber. | C | 83,30 | H | 11,18 | O | 5.52 |
| | Gef. | C | 83,21 | H | 10,77 | O | - (274) |

Mol.-Gewichtsbestimmung (Beckmann in Benzol):
10,6113 g Benzol; 0,1386 g Subst.; $\Delta T = 0,242°$ .

## Literaturverzeichnis


1) W.Baker, J.chem.Soc. (London) 1945, 258.

2) E.Hückel, Z.Physik 70, 204 (1931); „Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen", 1.Aufl., S.70, Verlag Chemie, Berlin 1940.

3) D.P.Craig, J.chem.Soc. (London) 1951, 3175;
J.W.Sidman, J.Amer.chem.Soc. 78, 4217 (1956).

4) H.C.Longuet-Higgins, L.E.Orgel, J.chem.Soc. (London) 1956, 1969.

5) J.D.Roberts, A.Streitwieser, Clare M.Regan, J.Amer.chem. Soc. 74, 4579 (1952).

6) W.Baker, J.F.W.McOmie, „Non-Benzenoid Aromatic Compounds", 1.Aufl. S.63, edited by David Ginsburg, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.

7) C.D.Nenitzescu, M.Avram, D.Dinu, Chem.Ber. 90, 2541 (1957).

8) M.P.Cava, M.J.Mitchell, J.Amer.chem.Soc. 81, 5409 (1959).

9) W.H.Perkin, Jr., J.chem.Soc. (London) 53,1 (1888).

10) R.Willstätter, H.Veraguth, Ber.dtsch.chem.Ges. 40,957(1907).

11) M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 78, 500 (1956); 79, 1701 (1957).

12) H.Finkelstein, Dissertation Strassburg 1910; Auszug: Chem.Ber. 92, XXXVII (1959); Ber.dtsch. chem.Ges. 43, 1528 (1910).

13) F.R.Jensen, W.E.Coleman, J.org.Chemistry 23, 869 (1958).

14) F.R.Jensen, W.E.Coleman, Abstract Papers 133$^{th}$ Meeting (1958).

15) M.P.Cava, A.A.Deana, K.Muth, J.Amer.chem.Soc. 81, 6458(1959).

16) W.Baker, J.F.W.McOmie, „Non-Benzenoid Aromatic Compounds", 1.Aufl., S.60, edited by David Ginsburg, Interscience Publishers, Inc., New York 1959.

17) M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 79, 1701 (1957).

18) M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 80, 2255 (1958).

19) C.D.Nenitzescu, M.Avram, D.Dinu, Chem.and Ind. 1959, 257;
C.D.Nenitzescu, M.Avram, D.Dinu, G.Mateescu, Chem.Ber.93, 1789 (1960).
20) G.W.Griffin, D.F.Veber, Chem.and Ind. 1961, 1162.
21) R.Criegee, G.Schröder, Angew.Chem. 71, 70 (1959); Liebigs Ann.Chem. 623, 1 (1959).
M.Avram, E.Marica, J.Pogany, C.D.Nenitzescu, Angew.Chem. 71, 626 (1959).
M.Avram, E.Marica, C.D.Nenitzescu, Chem.Ber. 92,1088 (1959).
M.Avram, Gh.Mateescu, J.G.Dinulescu, E.Marica, C.D.Nenitzescu, Tetrahedron Letters (London) 1961, Nr.1, 21.
W.Hübel, E.H.Braye, J.Inorg.Nucl.Chem. 10, 250 (1959); 9, 204 (1959).
R.P.Dodge, V.Schomaker, Nature (London) 186, 798 (1960).
H.H.Freedman, J.Amer.chem.Soc. 83, 2194 (1961).
H.P.Fritz, Z.Naturforsch. 16b, 415 (1961).
22) J.Chatt, R.G.Guy, H.R.Watson, J.chem.Soc. (London) 1961,2332.
23) M.P.Cava, J.F.Stucker, J.Amer.chem.Soc. 79, 1706 (1957).
24) F.R.Jensen, W.E.Coleman, Tetrahedron Letters (London) 1959, Nr.20, 7.
25) M.P.Cava, K.Muth, Tetrahedron Letters (London) 1961, Nr.4, 140.
26) A.T.Blomquist, Y.C.Meinwald, C.C.Bottomley, P.W.Martin, Tetrahedron Letters (London) 1960,Nr.24,13.
27) Zusammenfassung: E.Vogel, Angew.Chem. 72, 4 (1960).
28) M.P.Cava, K.Muth, J.Amer.chem.Soc. 82, 652 (1960).
M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 79, 3606 (1957).
M.P.Cava, R.J.Pohl, J.Amer.chem.Soc. 82, 5242 (1960).
M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 78, 500 (1956); 79, 1701 (1957).
M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 80, 2255 (1958).
29) A.P. ter Borg, A.F.Bickel, Proc.chem.Soc. (London)1958,283.
W.Baker, J.F.W. McOmie, D.R.Preston, Chem.and Ind.1960,1305; J.chem.Soc. (London) 1961, 2971.
M.P.Cava, A.A.Deana, J.Amer.chem.Soc. 81, 4266 (1959).
30) M.P.Cava, R.L.Litle, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 80, 2257 (1958).
L.Horner, W.Kirmse, K.Muth, Chem.Ber. 91, 430 (1958).

31) M.P.Cava, M.J.Mitchell, A.A.Deana, J.org.Chemistry 25, 1481 (1960)
32) M.J.Mitchell, Dissertation Abstracts 21, 10 (1961).
33) F.R.Jensen, W.E.Coleman, J.Amer.chem.Soc. 80, 6149 (1958).
34) W.Baker, J.F.W. McOmie, D.R.Preston, Chem.and Ind. 1960, 1305; J.chem.Soc. (London) 1961, 2971.
W.Baker, J.F.W. McOmie, G.A.Pope, „Non-Benzenoid Aromatic Compounds", 1.Aufl., S.65, edited by David Ginsburg, Interscience Publishers, Inc., New York 1959.
W.Baker, J.F.W. McOmie, G.A.Pope, D.R.Preston, J.chem.Soc. (London) 1961, 2965.
35) Eugen Müller, „Neuere Anschauungen der Organischen Chemie", 2.Aufl., S.392 f, Springer Verlag 1957.
36) M.S.Kharasch, O.Reinmuth, „Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", 1.Aufl., S.1049, New York Prentice Hall, Inc. 1954.
37) M.Mousseron, F.Winternitz, Bull.Soc.chim.France 13, 604 (1946).
38) M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 79, 1701 (1957).
39) S.W.Fenton, M.W.Hanna, J.org.Chemistry 26, 1371 (1961).
40) M.S.Kharasch, O.Reinmuth, „Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", 1.Aufl., S.1060, New York Prentice Hall, Inc. 1954.
41) L.Horner, H.-G.Schmelzer, B.Thompson, Chem.Ber. 93, 1774 (1960).
42) L.W.Marrison, J.chem.Soc. (London) 1951, 1614.
L.J.Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", 1.Aufl., S.25, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1955.
43) M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 80, 2255 (1958).
44) L.J.Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", 1.Aufl., S.20,21, Steinkopf Verlag Darmstadt 1955.
45) L.Horner, L.Schläfer, H.Kammerer, Chem.Ber. 93, 1700 (1960).
46) M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 79, 500 (1956); 79, 1701 (1957).
47) L.J.Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", 1.Aufl., S.21, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1955.

48) M.P.Cava, D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 79, 1701 (1957).
49) M.P.Cava, A.A.Deana, K.Muth, J.Amer.chem.Soc. 81,6458 (1959).
50) J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, R.Dessy, J.Amer.chem.Soc. 77, 103 (1955).
51) M.S.Kharasch, O.Reinmuth, „Grignard Reactions of Non-metallic Substances", 1.Aufl., S.1059, New York Prentice Hall, Inc. 1954.
52) L.H.Slaugh, J.Amer.chem.Soc. 83, 2734 (1961).
53) M.S.Kharasch, M.Weiner, W.Nudenberg, Anima Bhattacharya, Ting-J Wang, N.C.Yang, J.Amer.chem.Soc. 83, 3232 (1961).
54) J.B.Conn, G.B.Kistiakowsky, E.A.Smith, J.Amer.chem.Soc. 60, 2764 (1938).
55) Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie", 4.Aufl., Bd.II, S.337, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.
56) L.J.Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", 1.Aufl., S.86, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1955.
57) L.J.Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", 1.Aufl., S.64, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1955.
58) Adan, Gosselain, Goldfinger, Nature 171, 704 (1953).
59) B.P. McGrath, J.M.Tedder, Proc.chem.Soc. (London) 1961,80.
60) Zusammenfassung: L.Horner, E.H.Winkelmann, Angew.Chem. 71, 349 (1959).
61) E.D.Hughes, Ch.K.Ingold, J.Dostrovsky, J.chem.Soc. (London) 1946, 157.
62) S.Hünig, M.Kiessel, Chem.Ber. 91, 380 (1958).
63) B.B.Corson, H.E.Tiefenthal, G.R.Atwood, W.J.Heintzelman, W.L.Reilly, J.org.Chemistry 21, 585 (1956).
64) L.J.Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", 1.Aufl., S.31, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1955.
65) L.J.Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", 1.Aufl., S.91, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1955.
66) W.Hückel, „Theoretis·he Grundlagen der Organischen Chemie", 8.Aufl., 1.Bd., S.518, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u.Portig,Leipzig 1960.

67) F.Meyer, G.Ronge, Angew.Chem. 52, 637 (1939).
68) M.P.Cava, A.A.Deana, K.Muth, J.Amer.chem.Soc. 81,6458 (1959).
69) F.C.Whitmore, D.E.Badertscher, J.Amer.chem.Soc.55,1559(1933).
70) „Organic Syntheses", Coll. Vol. II, S.406, 2.Ausgabe 1948.
71) " " Coll. Vol. II, S.602, 2.Ausgabe 1948.
72) " " Coll. Vol.III, S.27, 2.Ausgabe 1955.
73) " " Coll. Vol.III, S.696, 2.Ausgabe 1955.
74) H.Gilman, J.F.Nelson, Recueil Trav.chim. Pays-Bas 55, 518 (1936).
75) Eugen Müller, W.Rundel, Chem.Ber. 88, 917 (1955).
76) M.S.Kharasch, O.Reinmuth, „Grignard Reactions of Nonmetallic Substances", 1.Aufl., S.94, New York Prentice Hall, Inc. 1954.
77) G.Brauer, „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", 1.Aufl., S.686, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954.

# L e b e n s l a u f

Am 1.Juli 1932 wurde ich in Esslingen geboren. Nach vier Jahren Grundschule besuchte ich die Oberschulen für Mädchen in Esslingen und Bensheim bis zur 5. Klasse und dann die Georgii-Oberschule in Esslingen. Dort legte ich im Frühjahr 1952 die Reifeprüfung ab. Anschliessend begann ich im Sommersemester 1952 an der Universität Tübingen das Studium der Biologie. Im Sommersemester 1953 setzte ich das Studium an der Universität Göttingen fort, wo ich im Wintersemester 1953/54 zum Studienfach Chemie überwechselte. Zu Beginn des Sommersemesters 1956 legte ich die Diplomvorprüfung für Chemiker ab. Vom Sommersemester 1956 ab studierte ich wieder in Tübingen. Im Mai 1958 absolvierte ich die Diplomhauptprüfung für Chemiker. Die Diplomarbeit beendete ich im April 1960. Seitdem beschäftigte ich mich mit der Abfassung der vorliegenden Doktorarbeit.

Meine Fachausbildung verdanke ich den akademischen Lehrern: Herrn Professor Dr. G.Flammersfeld, O.Glemser, H.Hellmann, H.Hölder, W.Jost, G.Kortüm, W.Kossel, G.Möllenstedt, E.Müller, W.Rüdorff, G.Schenck, O.Schindewolf, A.Schneider, R.Schönenberg, E.Wicke, G.Wittig, J.Zemann.